

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-069995

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

C07C 69/96  
C07C 31/04  
C07C 68/00  
C07C 68/08  
C07C201/04  
C07C203/00  
// C07B 61/00

(21)Application number : 06-183027

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 13.07.1994

(72)Inventor : LANDSCHEIDT HEINZ  
WOLTERS ERICH  
WAGNER PAUL  
KLAUSENER ALEXANDER

(30)Priority

Priority number : 93 4323675  
93 4323682

Priority date : 15.07.1993  
15.07.1993

Priority country : DE

DE

## (54) PRODUCTION OF DIMETHYL CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as e.g. a starting material for the production of aromatic polycarbonates by reacting CO with methyl nitrite, obtaining methyl nitrite from the by-products NO and methanol and utilizing this in the initial reaction.

CONSTITUTION: The purpose compound is obtained by reacting CO with methyl nitrite at a temperature of 50-170° C under a pressure of 1-5 bar in the presence of at most 3,000 ppm of an activator and a heterogeneous catalyst containing a platinum metal, (A) separating the obtained mixture into a gaseous reaction product and a liquid reaction product, (B) withdrawing the gaseous reaction product and forming methyl nitrite from the contained NO and oxygen and methanol and re-using it or (C) distilling the liquid reaction product in A, distilling the obtained overhead product at atmospheric or diminished pressure to obtain a methanol-rich effluent and re-utilizing this in the formation of methyl nitrite.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.05.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-69995

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/96	Z	9279-4H		
31/04		9159-4H		
68/00	A	9279-4H		
68/08				
201/04		7537-4H		
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 41 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-183027	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成6年(1994)7月13日	(72) 発明者	ハインツ・ラントシヤイト ドイツ47057ドウイスブルク・リリエンク ロンシュトラーセ6
(31) 優先権主張番号	P 4 3 2 3 6 7 5 . 8	(72) 発明者	エーリヒ・ボルタース ドイツ50939ケルン・シュテンツエルベル クシュトラーセ11
(32) 優先日	1993年7月15日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	P 4 3 2 3 6 8 2 . 0		
(32) 優先日	1993年7月15日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジメチルカーボネートの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 白金金属を含んでいる不均一触媒上、1 から 5 バール下、50 から 170℃で、一酸化炭素と亜硝酸メチルとを連続気相反応させることによってジメチルカーボネート (DMC) を製造する。

【構成】 一酸化炭素と亜硝酸メチルとの反応生成物に、例えば下記の段階を含んでいる多段階処理操作を受けさせる：

1. この反応生成物をスクラパー／コンデンサ内で気体状と液状の内容物に分離し、この気体状内容物を亜硝酸メチルの再生で再利用する一方、その液状内容物を蒸留による処理操作に送り込む。
2. 5 から 15 バール下で実施する第一蒸留段階で、DMC を釜残排出物として入手する。その頭頂生成物を第二蒸留段階か或はパーベーパーレーションまたは蒸気透過に送り込む。

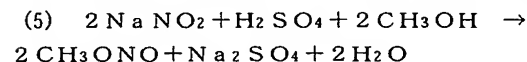
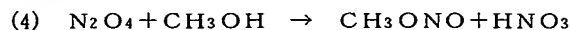
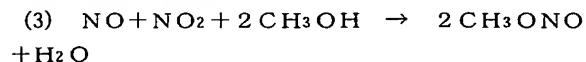
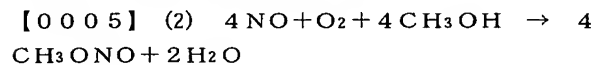
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一酸化炭素と亜硝酸メチルからジメチルカーボネートを連続製造しそしてそれによって生じる酸化窒素を亜硝酸メチルの再生成で再利用する方法において、(a)白金金属を含んでいる不均一触媒、好適にはパラジウムを含んでいる支持触媒、および 50 から 170℃、好適には 70 から 150℃の温度範囲の不活性ガスの存在下、1 から 5 バール、好適には 2-4 バールの圧力範囲の気相中、活性化剤として、ハロゲン化水素、ハロゲン、クロロ蟻酸メチルおよび／またはこの反応条件下で活性化するハロゲン作用を含んでいる他の物質を 0 から 3,000 ppm、好適には 10 から 1,000 ppm の濃度でこのガス混合物に加えることにより、一酸化炭素と亜硝酸メチルとを反応させ、(b) (a) で得られる混合物を気体状の反応生成物と液状の反応生成物とに分離させるが、この気体状流れの一部である 0 から 7 重量%、好適には 0.1 から 5 重量%を取り出し、そしてそこに含まれている低沸点成分を分離させてさらなる処理に向けさせる一方、そこに含まれている一酸化窒素を酸素とメタノールで変換して亜硝酸メチルを生じさせ、この亜硝酸メチルを分離させてこの工程に再利用すると共に、その残りの蓄積した不活性ガスをこの工程から排除し、(c) 該亜硝酸メチルを再生成させる目的で、その気体状生成物を、メタノール、酸素および適宜新しく添加した酸化窒素または酸化窒素相当物と反応させ、その新しく生じた亜硝酸メチルを含んでいるガス混合物を導いて再びジメチルカーボネートの製造に再利用し、そして水および他の何らかの生成した液状副生成物もまた導いて、好適にはその後そこに含まれている有効な物質を回収した後、この循環から除去し、そして (d) (b) で得られる液状生成物に蒸留による分離を受けさせるが、ここでは、最初に、その生成物混合物全体に、1 から 25 バール、好適には 1 から 12 バールの圧力下で実施する第一蒸留を受けさせ、そして次に、(e1) この第一蒸留で得られる頭頂生成物を、常圧または減圧、好適には 200 から 1500 ミリバールの圧力下で実施する別の蒸留に送り込み、ここで、メタノールが豊富な排出物を釜残生成物として入手し、これを、



## 【触媒】

この目的のための亜硝酸メチルそれ自身は、反応方程式 (2) から (5) の 1 つに従う先立つ反応で、本質的に知られている様式で製造され得る。



ジメチルカーボネートの製造、好適には該亜硝酸メチルを再び新しく生じさせるための構成段階に再利用し、そしてここで得られる頭頂生成物を、適宜他の戻り流れと一緒に再びこの第一蒸留に再利用するか、或は (e2) この第一蒸留で得られる頭頂生成物を、保持材料側が 0.5 から 10 バールの圧力下 20 から 150℃の温度で運転されておりそして透過物側が 0.5 から 500 ミリバールの圧力下 -30 から +30℃の温度で運転されているパーペーポレーションまたは蒸気透過に送り込み、ここで、メタノールが豊富な流出物を透過物として入手し、これを、ジメチルカーボネートの製造、好適には該亜硝酸メチルを再生するための構成段階に再利用し、そしてここで得られる保持されている材料を、適宜他の戻り流れと一緒にこの第一蒸留に再利用し、そして (f) この第一蒸留の釜残流出物として得られる混合物の蒸留を行うことによって純粋なジメチルカーボネートを手にする、ことを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、一酸化炭素と亜硝酸メチルとを互いに不均一触媒の存在下の気相中で反応させることで得られるジメチルカーボネートを次の工程段階で単離することを特徴とする、ジメチルカーボネート (DMC) を連続的に製造する新規な方法に関する。本発明に従う方法は、ジメチルカーボネートを工業的に製造するに特に適切である。

【0002】ジメチルカーボネートは、芳香族ポリカーボネート類を製造するに重要な出発材料である。これは更に、脂肪族および芳香族のモノーおよびジイソシアネート類を合成するための出発材料として、メチル化剤として、薬学および農業経営学の製品を製造する時の毒性を示すホスゲンの代替物として、キャブレタ燃料のオクタン価を改良するための溶媒および薬剤として、並びに合成潤滑油を製造する時の中間生成物として用いられる。

【0003】ジメチルカーボネートの生成を基準とする、一酸化炭素と亜硝酸メチルとの反応は、反応方程式 (1) で記述され得る。

## 【0004】



好適には支持体に固定されている白金金属触媒である不均一触媒存在下の気相中で一酸化炭素と亜硝酸メチルとを反応させることによってジメチルカーボネートを製造することは、種々の例として、例えば下記の科学出版物、特許公開および特許明細書の中に記述されている。

【0006】特開昭 60 181 051 号、X. - Z. Jiang 他; Cuihua Xuebao 10 (1) 75-78 (1989 年 3 月)、ヨーロッパ特許出願公開第 425 197 号、X. - Z. Jiang; Platinum Metals Rev. 34

(4)、178-180(1990)、ヨーロッパ特許出願公開第464 460号、ヨーロッパ特許出願公開第503 091号、ヨーロッパ特許出願公開第501 507号、ヨーロッパ特許出願公開第503 618号、ヨーロッパ特許出願公開第523 508号、ヨーロッパ特許出願公開第523 728号およびヨーロッパ特許出願公開第538 6767号、ヨーロッパ特許出願公開第559 001号、ヨーロッパ特許出願公開第558 996号、ヨーロッパ特許出願公開第559 212号、ヨーロッパ特許出願公開第565 076 10号およびヨーロッパ特許出願公開第581 240号。

【0007】引用したヨーロッパ特許出願公開第523



【触媒】

工業的面から目的とすべき連続工程操作は、基本的に、図1に示す原理、従って循環方法に相当している必要がある。これは、反応方程式(1)に従ってジメチルカーボネートが生じる過程で得られる酸化窒素および他の全ての気体状および凝縮した生成物、副生成物および助剤を、もしこれらが用いられ得るか或はこの工程全体の経済性または工業的安全性を阻害しないか或はこれらの成分がこの工程全体の経済性または工業的安全性を阻害しないとしたならば、完全にか或はその大部分をこの工程に再利用するか、或はこの循環から完全にか或はこの工程全体を悪化させない連続運転に必要な度合にまでそれらを取り出すように設計される必要がある。

【0009】ヨーロッパ特許出願公開第523 728号には、図2に示す原理を有しており、そして好適には支持体に固定されている白金金属接触触媒である不均一触媒上、気相内で亜硝酸メチルと一酸化炭素を反応させた後、抽出蒸留過程で、メタノール、しゅう酸ジメチルおよび他の不純物との混合物として得られるそのジメチルカーボネートを単離することによってジメチルカーボネートを連続製造することを含んでいる方法が記述されている。ヨーロッパ特許出願公開第523 728号には、更に、亜硝酸メチルと一酸化炭素との反応過程で放出される酸化窒素を、未反応の気体状反応相手およびこの系を不活性にするに必要な追加的気体、好適には窒素と一緒に、実際のジメチルカーボネート製造過程を行う前の反応方程式(2)に相当している工程段階に再利用することを含んでおり、そしてここでは、その中にメタノールと酸素を供給しそしてそれによって放出される水を多量に除去することによって再び、この反応に必要なとされる亜硝酸メチルを生じさせている。従って、これは、参加している気体状成分に関して、即ち不活性ガスおよび助剤、未反応の気体状反応体、例えば未反応の亜硝酸メチルおよび一酸化炭素、並びに参加している酸化窒素などに関して循環方法である。

【0010】以下に示す点が、工業上の適用性を経済的および生態学的面から悪くしている、ヨーロッパ特許出

728号以外、挙げた出版物のいずれも、ジメチルカーボネートを工業的に連続製造するに適切であると考えられるルートを記述していない。従って、得られる反応生成物は、一般に、所望の標的化合物であるジメチルカーボネートに加えて他の物質、例えば反応方程式(6)に従って進行する副反応過程で生じるしゅう酸ジメチル、蟻酸メチル、ホルムアルデヒドのジメチルアセタール、水および特にメタノールなどが存在している混合物である。しかしながら、上記混合物は、ジメチルカーボネートの可能な意図した用途の多くにとって完全に不適切である。

【0008】



願公開第523 728号に記述されている方法の欠点である。

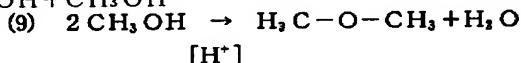
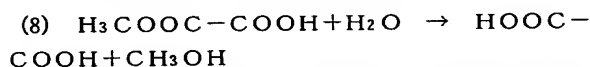
【0011】ジメチルカーボネートの製造、単離および精製を行うための助剤を多大な量で循環させる必要がある。例えば、基本として、引用した上記特許出願の実施例1からの情報を取ると、DMCを1kg生じさせる毎に循環させるべき量は下記の通りである：4.8kgのメタノール、6.0kgのしゅう酸ジメチル、2.8kgの亜硝酸メチル、1.6kgの一酸化炭素、1.2kgの一酸化窒素、および7.8kgの窒素。

【0012】特に、図2の亜硝酸メチル反応槽3の中に供給されているメタノールは、化学量論的に必要される量の約500%である大過剰であることから、かなりの量の蒸留費が必要とされ、もし未反応のメタノール含有物をこの反応槽の釜残(bottom)排出物から回収する必要があるとしたならば、高いエネルギーコストが必要とされる。

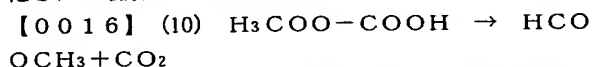
【0013】これらの助剤および二次成分(水、硝酸、蟻酸メチル、ホルムアルデヒドのジメチルアセタール)を再利用するには、とりわけメタノールおよびしゅう酸ジメチルに関して、その所望反応生成物であるジメチルカーボネートから蒸留で取り出す必要があることから、この工程は極めてエネルギーを必要とし、従って経済的な面ばかりでなく生態学的面からも魅力的でない。

【0014】原則として、しゅう酸ジメチルは、図2の亜硝酸メチル反応槽3内で行う亜硝酸メチル製造を由来として痕跡量で存在している水と反応して、反応方程式(7)および(8)に従い、しゅう酸の半エステルまたはしゅう酸を生じるが、これの分離は決して完全には進行しないことから、典型的に、これは反応体ガス混合物の中に含まれ、従ってまた、ジメチルカーボネートを製造する時の生成物ガス混合物の中に含まれることになる。それらは抽出カラム2の中で酸性を示すことから、特に図2のメタノールカラム4の温度が高いことから、これらの生成物は、そこに存在しているメタノールを、反応方程式(9)に従ってジメチルエーテルに変化させ

得る。この過程は自己触媒的である、と言うのは、各反応が生じる毎に水が更に1当量放出され、これが今度は再びしゅう酸ジメチルと反応し得るからである。



更に、反応方程式(7)に従って生じるしゅう酸の半エステルは、反応方程式(10)に従って脱カルボキシ化されて蟻酸メチルを生じる。



更に、工業的に入手可能な一酸化炭素は、広範な精製を行った後でも、ジメチルカーボネート製造条件下で不活性な気体状不純物、例えば水素、メタンおよび二酸化炭素などを少量含んでいる。

【0017】その再利用する循環ガス内に揮発性を示す二次成分が不可避免的に蓄積すると、これらが望ましくない副反応過程で生じたものであるか或は用いる原料が不純物として含んでいるものであるかに拘らず、その循環しているガスをその循環から相当する量で除去する必要がある(パージ洗浄)。このことは、引用したヨーロッパ特許出願公開第523 728号の方法記述の中に原則的に述べられているが、この循環から除去するガス量の度合および処理に関する情報は何ら与えられていない。いずれにしても、このような操作ではこの工程の経済および生態学の両方が悪化すると予測される。

【0018】このような考察以上に、その方法の記述は、例えば下記の点で一貫性を示さないか或は不完全である。

【0019】このように、ヨーロッパ特許出願公開第523 728号のコラム11、ライン40から42には、各直径が26.1mmであり各長さが500mmである管が6個含まれている管束反応槽が記述されている。上記反応槽の最大体積は1.6Lである。しかしながら、ヨーロッパ特許出願公開第523 728号のライン43に従い、この反応槽には触媒が1.73L充填されている。

【0020】ヨーロッパ特許出願公開第523 728号のコラム12、ライン15に従い、ジメチルカーボネート抽出カラム(ヨーロッパ特許出願公開第523 728号の図1内の番号2に相当している、本出願の図2内の番号2を参照)の底で吸収溶液を2.8kg/時で取り出した後、蒸留カラム(ヨーロッパ特許出願公開第523 728号の図1内の番号4に相当している、本出願の図2内の番号4を参照)に供給する。しかしながら、ヨーロッパ特許出願公開第523 728号のコラム12、ライン51から52に従い、この量は3.5k

g/時である。

【0021】ヨーロッパ特許出願公開第523 728号のコラム13、ライン2から4に従い、ジメチルカーボネートを14.3%の度合で含んでおりそしてしゅう酸ジメチルを87.5%の度合で含んでいる混合物がその第一蒸留カラム(メタノール蒸留、ヨーロッパ特許出願公開第523 728号の図1内の番号4に相当している、本出願の図2内の番号4を参照)の底から取り出されている。しかしながら、純粋に数学的意味において、これは不可能である。

【0022】ヨーロッパ特許出願公開第523 728号のコラム13、ライン21に従い、第二蒸留カラム(ジメチルカーボネート蒸留、ヨーロッパ特許出願公開第523 728号の図1内の番号5に相当している、本出願の図2内の番号5を参照)の底からしゅう酸ジメチルが4.69kg/時で取り出されている。しかしながら、この量は、ヨーロッパ特許出願公開第523 728号のコラム12、ライン15から16またはコラム12、ライン51および55の情報に従って可能な量よりも少なくとも0.6kg多い量である。

【0023】亜硝酸メチル合成反応槽(ヨーロッパ特許出願公開第523 728号の図1内の番号3に相当している、本出願の図2内の番号3)から出て来るものであり、そして一酸化炭素を混和した後、ジメチルカーボネート合成反応槽(ヨーロッパ特許出願公開第523 728号の図1内の番号1に相当している、本出願の図2内の番号1)に供給されるガスのメタノール含有量は、このガス混合物全体の中に存在している他の気体状成分の与えられた圧力および与えられた含有量毎に、その亜硝酸メチル合成反応槽の上部に存在しているコンデンサの出口温度によって決定される。これは自由に選択可能なパラメーターでなく、これらの条件下で確立される蒸気分圧に相当しており、そしてこれは、引用したヨーロッパ特許出願公開第523 728号の実施例1では、5.5から5.8体積%である。しかしながら、上記特許出願の実施例1、コラム11、ライン51から52には1.8体積%であると述べられている。

【0024】最後に、生じてきてこの循環から除去されそして亜硝酸メチルの製造で生じる水の量に関するデータ(0.07kg/時)は、引用したヨーロッパ特許出願公開第523 728号の実施例1に記述されているジメチルカーボネートとしゅう酸ジメチルの反応収率を基にして期待される量、即ち0.14kg/時に相当していない。

【0025】従って、従来技術に記述されているよりも、原料およびエネルギー消費が低く、生じる副生成物量が低く、そして所望のジメチルカーボネートの単離および精製がより有効でできるだけ簡単であることによって特徴づけられる方法を見出すことの目的が存在していた。この目的は、本発明に従う方法を用いることで達

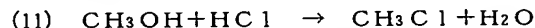
成される。

【0026】気相内の不均一白金金属支持接触触媒上で一酸化炭素と亜硝酸メチルとを反応させることによる反応方程式(1)に従って実施されるジメチルカーボネートの製造に関する文献の中には、種々の触媒と触媒型が記述されている。

【0027】従って、例えば科学出版物Cuihua Xuebao 10(1)、75から78頁(1989年3月)に従って用いられ得る触媒は、例えばハロゲン化パラジウム(II)、好適には塩化パラジウム(II)、特に活性炭支持体の上に固定されておりそして鉄、リチウムおよび/または銅の化合物を用いたドーブ処理が行われているか或はそれで改質された塩化パラジウム(II)であり、ここでは、所望のジメチルカーボネートが高選択率および空間/時間収率で得られている。ヨーロッパ特許出願公開第425 197号、ヨーロッパ特許出願公開第464 460号、ヨーロッパ特許出願公開第503 091号、ヨーロッパ特許出願公開第503 618号およびヨーロッパ特許出願公開第523 728号の中にも同様な触媒系が記述されている。この種類の触媒は、一般に、所望のジメチルカーボネートをもたすが、その選択率は完全には満足されるものではない。反応方程式(6)に従う副生成物として望まれないしゅう酸ジメチルが生じる。一方において、これは、目的とすべきその用いる原料の可能な最大利用率にとって有害であり、そして他方において、これは、その所望ジメチルカーボネートの単離および生成過程で追加的分離費を必要としている。更に、この述べた種類の触媒の多くは、運転時間が比較的長くなると、一般にハロゲン化水素が生じる形態、特に塩化水素が生じる形態で、ハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンを排出する。これは、適宜、ジメチルカーボネート生成に関する選択率の低下および触媒活性の低下を伴っているが、これは、例えば引用したヨーロッパ特許出願公開第425 197号に記述されているように、例えばハロゲン化水素、特に塩化水素を少量でもその反応体ガス混合物に添加することによって回避され得る。その述べたハロゲン水素、特に塩化水素を少量導入する場合、この化合物と接触するプラント構成要素を作り出すべき材料に対する必要条件が増大する。この触媒の条件付けと平行して進行するところの、この反応体ガス混合物内に常に少量存在しているメタノールと塩化水素とが反応することによる反応方程式(11)に従って生じる特徴的な副生成物、例えば塩化メチルなどが生じることも更に考慮に入れる必要がある。ヨーロッパ特許出願公開第565 076号には、例として、活性炭支持体を基とする触媒が受けるひどい不活性化現象(この活性が本質的に完全に消失するまで50から500時間のみである)が示されている。そこには、このような度合にまで不活性化した接触触媒のバッチ式再生方法が記述されており、この方

法は、上昇させた温度でこれらの触媒を水素およびハロゲン化水素で逐次的に処理することを含んでいる。上記方法を工業的に実現化するには、再生を行うことを可能にする目的で、最も好ましい場合として数百時間の操業間隔で一定してこの生産プラントを再開および停止する必要がある。また、生産と再生サイクルとを交互に行う二重反応操作もまた考えられ得る。別の可能性は、この触媒の一部をバッチ式または連続的にその反応ゾーンから取り出し、外部でそれらの再生を行った後再びこの反応槽に再利用することである。如何なる場合でも、この不活性化問題に対する工業的解決法は、追加的高コストの原因となり、経済的な面から極めて望ましいものでない。従って、上記接触触媒、例えばヨーロッパ特許出願公開第503 091号、ヨーロッパ特許出願公開第503 618号およびヨーロッパ特許出願公開第523 728号に記述されている触媒が、しゅう酸ジメチルの生成が原因となるかなり望ましくない選択性を示したとしても、その述べたハロゲン化物イオン、特に塩化物イオンの排出を基とする不活性化を全く示さないか或は示すとしても許容される程低い触媒に頼る方が有利であり得る。

#### 【0028】



工業的循環工程内に副生成物が蓄積するのを防止するには、その循環しているガスの指定部分および凝縮した反応生成物(これらはジメチルカーボネートそれ自身でない)を連続的か或は間欠的に、好適には連続的にその循環から除去する必要がある(ページ洗浄)。

【0029】不均一触媒を用いて気相中で亜硝酸メチルと一酸化炭素を反応させることによるジメチルカーボネートの製造をかなり上昇した選択率で行うことを可能にする新規な触媒を見出すことは、工業的実現化に新しい展望をもたらす。この種類の接触触媒、例えばヨーロッパ特許第523 508号、ヨーロッパ特許第438 676号、ヨーロッパ特許第559 001号、ヨーロッパ特許第558996号およびヨーロッパ特許第581 240号などに記述されている触媒を用いると、副生成物としてのしゅう酸ジメチルの量が非常に少なくなる。例えば、その反応体ガス混合物に塩化水素を非常に少量で連続添加することにより、長期間に渡って実際に変化しないままそれらの活性およびDMC選択率が高レベルで保持され得る。

【0030】本発明は、一酸化炭素と亜硝酸メチルからジメチルカーボネートを連続製造しそしてそれによって生じる酸化窒素を亜硝酸メチルの再生成で再利用する方法に関するものであり、この方法は、(a)白金金属を含んでいる不均一触媒、好適にはパラジウムを含んでいる支持触媒、および50から170℃、好適には70から150℃の温度範囲の不活性ガスの存在下、1から5バール、好適には2-4バールの圧力範囲の気相中、活

性化剤としてハロゲン化水素、ハロゲン、クロロ蟻酸メチルおよび／またはこの反応条件下で活性化するハロゲン作用を含んでいる他の物質を0から3,000ppm、好適には10から1,000ppmの濃度でこのガス混合物に加えることにより、一酸化炭素と亜硝酸メチルとを反応させ、(b)(a)で得られる混合物を気体状の反応生成物と液状の反応生成物とに分離させるが、この気体状流れの一部である0から7重量%、好適には0.1から5重量%を取り出し、そしてそこに含まれている低沸点成分を分離させてさらなる処理向けさせる一方、そこに含まれている一酸化窒素を酸素とメタノールで変換して亜硝酸メチルを生じさせ、この亜硝酸メチルを分離させてこの工程に再利用すると共に、その残りの蓄積した不活性ガスをこの工程から排除し、(c)該亜硝酸メチルを再生成させる目的で、その気体状生成物を、メタノール、酸素および適宜新しく添加した酸化窒素または酸化窒素相当物と反応させ、その新しく生じた亜硝酸メチルを含んでいるガス混合物を導いてジメチルカーボネートの製造に再利用し、そして水および他の何らかの生成した液状副生成物もまた導いて、好適にはその後そこに含まれている有効な物質を回収した後、この循環から除去し、そして(d)(b)で得られる液状生成物に蒸留による分離を受けさせるが、ここでは、最初、その生成物混合物全体に、1から25バル、好適には1から12バルの圧力下で実施する第一蒸留を受けさせ、そして次に、(e1)この第一蒸留で得られる頭頂(top)生成物を、常圧または減圧、好適には200から1500ミリバルの圧力下で実施する別の蒸留に送り込み、ここで、メタノールが豊富な排出物を釜残(bottom)生成物として入手し、これを、ジメチルカーボネートの製造、好適には該亜硝酸メチルを再び新しく生じさせるための構成(component)段階に再利用し、そしてここで得られる頭頂生成物を、適宜他の戻り流れと一緒に再びこの第一蒸留に再利用するか、或は(e2)この第一蒸留で得られる頭頂生成物を、保持材料側が0.5から10バルの圧力下20から150℃の温度で運転されておりそして透過物側が0.5から500ミリバルの圧力下-30から+30℃の温度で運転されているパーバレーション(per vap or a t i o n)または蒸気透過に送り込み、ここで、メタノールが豊富な流出物を透過物として入手し、これを、ジメチルカーボネートの製造、好適には該亜硝酸メチルを再生するための構成段階に再利用し、そしてここで得られる保持されている材料を、適宜他の戻り流れと一緒にこの第一蒸留に再利用し、そして(f)上昇させた圧力下で実施する該第一蒸留の釜残流出物として得られる混合物の蒸留を行うことによって純粋なジメチルカーボネートを入手する、ことを特徴としている。

【0031】添付図である図1から13を下記の如く定

義する。

【0032】図1は、亜硝酸メチルの合成、DMCの合成、ジメチルカーボネートの単離と精製、並びに生じて来る一酸化窒素の再利用で目標とすべき連続循環方法を示している。

【0033】図2は、ヨーロッパ特許出願公開第523728号に従うジメチルカーボネートの連続製造方法を示している。

【0034】図3は、(e1)に従う変法における本発明に従う方法を示している。

【0035】図4は、実施例1(変法e1)の実験操作のための図式を示している。

【0036】図5は、(e2)に従う変法における本発明に従う方法を示している。

【0037】図6は、実施例2(変法e2)の実験操作のための図式を示している。

【0038】図7は、詳細な表示として(e1)に従う変法における本発明に従う方法を示している。

【0039】図8は、図7、10、12および13の中には詳細に示していない、廃ガスの処理／有効な物質な再利用／循環からの副生成物の除去に関する装置配置8のブロック図(破線内)を示している。

【0040】図9は、装置配置8のさらなる詳細を示している(図8の説明を比較)。

【0041】図10は、実施例3(変法(e1))の実験操作のための図式を示している。

【0042】図11は、実施例3および4で説明する如き装置配置8を示している。

【0043】図12は、詳細な図として(e2)に従う変法における本発明に従う方法を示している。

【0044】図13は、実施例4(変法(e2))の実験操作のための図式を示している。

【0045】図1から6の装置に関する参照記号は下記の意味を有している：1=DMC合成、2=1で得られる混合物のためのスクラバー／コンデンサ、2'=DMC抽出(図2のみ)、3=亜硝酸メチル合成、4=圧力蒸留、4'=メタノール蒸留I(図2のみ)、5=DMC蒸留、6=廃水蒸留、6'=メタノール蒸留II(図2のみ)、7=さらなる蒸留(図3、4、7および10における変法(e1))またはパーバレーションまたは蒸気透過(図5、6、12および13における変法(e2))によるメタノール除去、8=廃ガス処理であり、ここで、8a=亜硝酸メチル用デソーバー(desorber)、8b=亜硝酸メチルのアフターリアクター(after-reactor)／メタノール廃ガス用スクラバー、および8c=低沸点成分用スクラバー、9、10=貯蔵タンクである。

【0046】図1から6の遊離物および生成物に関する参照記号は下記の意味を有している：I=CO、II=CH<sub>3</sub>OH、III=O<sub>2</sub>、IV=NaOH(水溶液)、



$V=N_2$ 、 $VI=NO$ 、 $VII=$ 廃ガス（循環から除去）、 $VIII=DMC$ 、 $IX=$ 廃水（循環から除去）、 $X=$ しゅう酸ジメチルおよび他の副生成物（循環から除去）、更に図 1 に関してのみ  $XI=$ 気体状生成物（主に  $NO$ ）、 $XII=$ 凝縮した生成物（主に  $DMC$ ）、 $XIII=$ 部分的に循環から除去され（例えば  $X$ ）そして部分的に再利用される二次成分、 $XIV=$ 活性化剤、 $XV=CO_2$ 、 $XVI=$ 適宜さらなる処理。他の参照記号に関しては以下で取り扱う。

【0047】この触媒のための白金金属は、例えば  $Ru$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ 、 $Ir$  または  $Pt$ 、好適には  $Pd$  である。

【0048】触媒の支持体は技術者に知られており、例えば酸化アルミニウム類、活性炭、金属の燐酸塩、ゼオライト類、アルミノシリケート類およびヘテロポリアシッド類（heteropolyacids）、好適には酸化アルミニウム類および  $A$  炭、特に好適には酸化アルミニウム類である。

【0049】不活性ガスは、例えば二酸化炭素、窒素またはアルゴン、好適には窒素および二酸化炭素、特に好適には二酸化炭素である。

【0050】(e1) に従う変法における本発明に従う方法を図 3 に図式として示す。これは本質的に、不活性ガスの存在下の適切な反応槽内の気相内で進行する、白金金属、好適にはパラジウムを含む触媒上における一酸化炭素と亜硝酸メチルとの反応を含んでいる。この気体状反応生成物をスクラバー/コンデンサの中で気相と液相に分離させる。とりわけ、この亜硝酸メチルを反応させている間に生じる一酸化窒素を含んでいるその気体状部分を、この部分を再使用するための別の反応槽内で、適切な様式により酸素およびメタノールと反応させる。それによって生じる水を、廃水処理操作に送り込む一方、その得られる亜硝酸メチルを再びジメチルカーボネート製造に再利用する。そのスクラバー/コンデンサ内で得られる液状反応生成物を圧力蒸留に送り込み、ここで、ベース生成物としてジメチルカーボネートと高沸点成分を、メタノールとジメチルカーボネートを含んでいる頭頂生成物から分離する。最後に、所望反応生成物であるジメチルカーボネートを高純度で、最終蒸留段階で単離するが、ここでは、ジメチルカーボネートが頭頂生成物として得られ、そして高沸点成分、例えばしゅう酸ジメチルなどが釜残生成物として得られる一方、メタノールの如き有効な物質に関してはその大部分をこの工程に再利用し、そして廃水、廃空気および高沸点成分などの如き廃棄物質をその循環から除去する。この圧力蒸留の頭頂生成物を再び常圧または減圧下で蒸留し（(e1) に従う変法）、ここで、メタノールが豊富な排出物をその釜残生成物として入手して、例えば亜硝酸メチルの再生成を行う目的で再利用し、そしてその頭頂生成物を適宜他の戻り流れと一緒に圧力蒸留に送り込む。

【0051】本明細書の以下に詳しく説明する、その記述する装置の、本発明に従う相互連結が示す例外的に高い効率は驚くべきものであり、以前の文献の中には記述されていなかった。それとは対照的に、提案されている操作、例えば上で考察した操作およびヨーロッパ特許出願公開第 523 728 号の中に記述されている操作などは、副反応に関する障害を有意に受け易い複雑な操作である。引用した文献の中に記述されているように独立した工程段階として最適化されていなかったが、本発明に従う方法に相当するように、圧力蒸留をこの工程概念全体に適合させた際だった様式（これは、エネルギーの面で特に有利であり、従って資源を保存する）を、再利用すべき有効な物質、例えば特にメタノールのための再利用段階と組み合わせて用いることは、特に驚くべきことである。

【0052】本発明に従う方法の別の利点は、不活性もしくは担体ガスとして二酸化炭素を好適に用いることによってこの工程全体の特に高い効率を達成する点である。例えばヨーロッパ特許出願公開第 425 197 号、ヨーロッパ特許出願公開第 464 460 号、ヨーロッパ特許出願公開第 503 091 号、ヨーロッパ特許出願公開第 503 618 号およびヨーロッパ特許出願公開第 523 728 号の中に記述されている種類の触媒を用い、亜硝酸メチルと一酸化炭素を基にしてジメチルカーボネートを製造する方法は、そこに示されている全ての実施例と同様、不活性または担体ガスとして窒素を用いることに頼っているが、例えばヨーロッパ特許出願公開第 523 508 号、ヨーロッパ特許出願公開第 538 676 号、ヨーロッパ特許出願公開第 559 001 号、ヨーロッパ特許出願公開第 558 996 号およびヨーロッパ特許出願公開第 581 240 号の中に記述されておりそして本発明に従う方法でもまた好適であるが排他的でなく用いる、この記述する新規触媒は、不活性もしくは担体ガスとしての二酸化炭素を存在させて用いるにとりわけ適切である。この方法に典型的な気体循環におけるその反応体または生成物ガス混合物の引火性に関する限界は、その不活性もしくは担体ガスとして二酸化炭素を用いた時約 30-50 モル%であるが、もし窒素を用いると有意に高く、詳細には約 50-80 モル%（そのガス混合物全体内の他の成分の性質および量に応じて）であることの全く驚くべき観察を基にして、例えば二酸化炭素を好適に用いる場合に利用できる体積含有量（全体積引く不活性もしくは担体ガス含有量）が高くなるといった事実から、本発明に従う方法ではかなり経済的な利点が得られる。

【0053】装置 1（ジメチルカーボネート合成、図 3 参照）内では、反応方程式 (1) に従ってジメチルカーボネートの生成が進行する。これに関して、装置 3（亜硝酸メチル合成）から派生しそしてその再生させた亜硝酸メチルを含んでいる循環ガス流れ (d) を、限定され

た温度を確立することを可能にする熱交換器に通した後、これを流れ (d 1) として一酸化炭素 (a) で処理し、そして適宜 (図 3 には含まれていない) バッチ式もしくは連続的に他の気体状助剤、例えば少量のハロゲンまたはハロゲン化水素などで処理した後、供給ガス流れ (d 2) として上記装置 1 の中を通す。ジメチルカーボネートが生じる過程で放出される反応熱は、この操作で完全にか或は部分的に除去されるべきである。

【0054】従って、装置 1 は、例えば熱水で冷却されている管束反応槽である。

【0055】装置 1 は、好適には 2 つの反応ゾーンに分割されている装置であり、この装置の中では、例えば熱水で冷却される管束反応槽として第一反応ゾーンが設計されており、そして断熱的に運転される下流反応槽として第二反応ゾーンが設計されている。別の好適な変法において、上記装置 1 を、中間的冷却による断熱的にか或は等温的に運転され得る平床反応槽として設計する。3 番目の好適な変法において、上記装置 1 は、中間的冷却で断熱的に運転される反応槽である。

【0056】原則として、装置 1 を 2 つ建設し、その結果として、規則的な再生が必要な触媒を用いる時、その反応槽の 1 つをジメチルカーボネートの製造で用いながら、もう一方を上記再生操作で利用できるようにするのが有利であり得る。これらの 2 つの反応槽の切り替えは、本質的に知られている様式で実施される。

【0057】原則として可能な装置 1 の別の態様は、用いる触媒の一部をその反応ゾーンまたは実際の反応槽の 1 か所以上からバッチ式もしくは連続的に取り出した後、外部処理、再生もしくは再活性化操作か或は処分操作に送り込む一方、処理、再生、再活性化したか或は新鮮な触媒を同様にバッチ式または連続的にその反応槽または反応ゾーンの 1 か所以上に再び導入することが可能のように建設され得る。

【0058】装置 2 (ジメチルカーボネート用スクラバー/コンデンサ、図 3 参照) 内で、ジメチルカーボネート合成から流れ出る生成物ガス (e) を指定条件 (圧力、温度、気体速度など) 下で凝縮性反応生成物 (f) と非凝縮性反応生成物 (h) とに分離させる。加うるに、装置 2 の上方領域の中に供給する、この工程全体に導入する新鮮なメタノールの部分流れ (b 2) を適宜装置 2 に仕込む。この装置 2 の頭頂で得られる流れ (f) を、この循環から除去することを意図してこの部分を分岐させた後 (f 2)、循環流れ (f 1) として、装置 3 内で行うさらなる反応 (亜硝酸メチル合成) に望まれる入り口温度を確立することを可能にする熱交換器に送り込む。このようにして加熱された流れ (f 3) をコンプレッサーに通した後、これを流れ (f 4) として、流れ (s 1) [これは、好適には後で導入しそして図 3 に示す如き不活性ガス、後で導入する窒素 (s) および新鮮な酸化窒素 (図 3 における一酸化窒素) (r) で構成さ

れている] と一緒にした後、供給ガス流れ (f 5) として亜硝酸メチル製造に流し込む。

【0059】適宜、この循環から除去される循環ガスの一部 (f 2) に、例えばドイツ特許出願公開第 3 83 4 065 号に記述されている如き次の操作による処理を受けさせてもよい。このような後処理は、この循環から取り出された循環ガス流れの一部 (f 2) の中に残存している有効な物質、例えば未反応の亜硝酸メチル、一酸化窒素または気体状のジメチルカーボネートなどを回収した後、これらをジメチルカーボネート製造工程の適切な地点に再利用する目的として働き得る。同時に、毒性を示す気体状物質、例えば亜硝酸メチルまたは一酸化窒素などが環境に放出されるのをこのようにして回避する。

【0060】装置 2 は、例えば、垂直もしくは水平構造であってもよい管束熱交換器、プレート熱交換器、螺旋流れ熱交換器、スプレーイン (spray-in) コンデンサ、頭頂コンデンサが備わっているスクラバー、ひだ付き管熱交換器、或は上述したコンデンサもしくは熱交換器とスクラバーとの組み合わせ型、例えば下流にひだ付き管熱交換器を有しているスプレーインコンデンサなどである。

【0061】好適な態様において、装置 2 は、スプレーインコンデンサとして、即ち並列に配列されているスプレージェットが備わっておりそして循環を通して凝縮物が仕込まれ、このようにして 2 段以上の理論的分離段階を実現することを可能にする特別な直接接触熱交換器変形として作られている。

【0062】別の好適な態様において、装置 2 は、4 段以上の多数の理論的分離段階を実現化する、頭頂コンデンサが備わっているスクラバーである。

【0063】例えば、スクラバーとしての装置 2 は、特に好適には、与えられた反応圧力下のジメチルカーボネートの沸点に相当する温度 (例えば 3 バール下で約 12.8℃) を底領域で確立するように運転され、その結果として、この時点における頭頂流れ (f) の一部としては、その粗生成物混合物内に存在しているメタノールが主に気体状形態で分離され、そして本質的に釜残流れ (h) の主要成分としては、本質的に純粋な液状ジメチルカーボネートから得られるジメチルカーボネートとの共沸物として分離され得る。

【0064】装置 3 (亜硝酸メチル合成、図 3 参照) 内では、例えば反応方程式 (2)、(3) または (4) の 1 つに従って亜硝酸メチルの生成または再生成が生じる。これに関して、亜硝酸メチル相当物または前駆体として機能する酸化窒素類を酸素 (c) およびメタノール (新鮮なメタノール、並びに装置 7 内でメタノールを取り出すことからのメタノール戻り流れ、そして装置 6 内で廃水蒸留することで得られるメタノール戻り流れ) (b 3、b 4、m 1、m 3) と反応させる。それによ

て生じる水、並びに生じる何らかの副生成物、例えば硝酸などを、装置の底 (g) から取り出し、そして亜硝酸メチルを含んでいる生成物ガス混合物 (d) を、この装置の頭頂に存在しているコンデンサ (図 3 には含まれていない) に通した後導いて、ジメチルカーボネートの生成で利用することができる。このようにして装置 3 に導入されたメタノールは、一方では、反応方程式 (2)、

(3) または (4) の 1 つに従って生じる亜硝酸メチルを生じさせる時の反応相手として働き、そして他方では、特にこの装置の上方部分に導入される部分流れ (b 3、1、m 1) そして頭頂コンデンサから落下して戻る還流液の形態で、生成水を除去するための洗浄液として働く。この反応に参加する酸化窒素類は、本質的に反応方程式 (1) に従うジメチルカーボネートの生成過程で遊離して来るものであり、そして更に気体状成分、例えば不活性ガスなど、および適宜、完全には反応しなかった気体状反応体、例えば一酸化炭素または亜硝酸メチルそれ自身との混合物として反応方程式 (2) に従う循環過程の意味で (図 1 も参照) 再利用される一酸化窒素である (f → f 1 → f 3 → f 4)。この循環工程全体内に存在している亜硝酸メチルそれ自身または亜硝酸メチル相当物または前駆体、即ち一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化二窒素または四酸化二窒素などの、原則として起こり得る損失は、望まれない副反応によってか、或はこの循環 (f 2) から除去されることによって起こり得る。その述べた望まれない副反応は、例えば、低い度合であるが反応方程式 (4) に従う硝酸の生成、或は例えば反応方程式 (1 2) および (1 3) に従って生じ得るような一酸化窒素からの起こり得る窒素または一酸化二窒素の生成が進行する過程であり得る。

#### 【0065】



この述べた種類の損失は、例えば、不足した亜硝酸メチル量それ自身か或は相当する量の亜硝酸メチル相当物または前駆体、即ち一酸化窒素、二酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素、或は上記成分いくつかの混合物などをバッチ式もしくは連続的に、好適には連続的にこの工程全体に加えることによって補足され得る。図 3 では、例えば、一般に不活性ガス、窒素または一酸化窒素の供給 (s 1) により上記を行うが、本発明に従う方法はこの態様に限定されるものでない。

【0066】一般に、硝酸が含まれている廃水を後処理なしに放出するのは、そこに含まれている量が少量であったとしても、生態学的面から許容されるものでない。この理由で、本発明に従う方法は、上記硝酸を捕捉するに適切な塩基を用いた、好適には連続的に運転する中和段階を含んでいる。図 3 では、例えばこの目的で水酸化ナトリウム溶液を用いるが、他の塩基、例えば水酸化カリウム溶液、ライムのミルク状物、或は炭酸ナトリウム

および重炭酸ナトリウムの水溶液などもまた適切である。当該塩基、例えば水酸化ナトリウム溶液 (q) を装置 3 の釜残流れ (g) と混和した後、このようにして本質的に水とメタノールを含んでいる中和流れ (g 1) を生じさせて、これを装置 6 (廃水蒸留) に送り込む。

【0067】この装置は、例えば、熱と物質の交換を改良するバッフル、例えば熱分離操作で通常に用いられているバッフルが備わっているカラム様スクラバーである。挙げられ得る上記バッフルは、例えば充填物、トレイ、例えばバブルトレイ、穴開きトレイまたはバルブトレイ、整列充填物またはスプレーノズルなどである。

【0068】適宜、この装置の下方領域に、その釜残生成物内に存在している物質の相平衡によって決定される特定範囲内に限定釜残温度を確立することを可能にする補助として、釜残蒸発装置を設ける。

【0069】原則的に適切でありそして装置 3 の下方末端の所で供給される液状および気体状成分または流れ

(b 4、c、f 5、m 3) の混合を行う目的で用いられ得る装置は、スタティック (static) ミキサー、ジェットミキサー、回転ミキサー、1 構成および 2 構成 (component) ノズル、流動床ミキサー、例えば Sulzer が市販しているもの、混合チャンバ、例えば Pfau dler が市販しているもの、インラインの完全乱流管、HI ミキサー、例えば Toray が市販しているもの、Komax 混合機素、螺旋ミキサー、Kennix ミキサー、充填物、例えば Raschig 環などが充填されている管、並びに上記機素の組み合わせなどである。酸素の供給 (c) は、好適には、装置 3 の下方部分で行われる。新鮮なメタノールの部分流れ (b 3) およびメタノール戻り流れ (1) および (m 1)

を、液状形態で、該反応槽の上方部分に送り込む。このメタノールの別の部分 (b 4) およびメタノール戻り流れ (m 3) を、個別にか或は再利用すべき循環ガスから生じる流れ全体 (f 5) および新しく供給される酸化窒素および不活性ガス流れと一緒に、装置 3 の下方部分に供給する。図 3 では、本発明に従って可能な変法の 1 つのみを示しており、ここでは、その酸素 (c)、メタノールの部分流れ (b 4)、並びに再利用すべき循環ガス、新しく供給された不活性ガスおよび新しく供給された酸化窒素の組み合わせられた流れ (f 5) の供給を個別に実施する。しかしながら、本発明に従う方法は、如何なる方式でもこの態様に限定されるものではない。特に、指定した供給ユニットを用いる場合、例えば特に 2 構成ノズルおよび/またはスタティックミキサー、並びに上記機素の組み合わせを用いる場合、流れ (f 5) および/または (b 4) および/または (m 3) および酸素流れ (c) を一緒に装置 (3) の下方部分に導入するのが有利である。

【0070】好適な態様において、上記装置 3 の下方末端で供給すべき液状および気体状成分もしくは流れ (b

4、c、f 5、m 3) の混合を、有効に作動するスタティックミキサー、例えば Sulzer が市販しているもの (SMX または SMV 型) などを用いて実施する。上記ユニットの使用は、例えば Ing. Tech. 51 (5)、307 頁以降 (1979) または Chem. Eng. Process 25、59 頁以降 (1989) などに記述されている。

【0071】別の好適な態様において、上記装置 3 の下方末端で供給すべき液状および気体状成分もしくは流れ (b 4、c、f 5、m 3) の混合では、1 構成もしくは 2 構成ノズルか、或は 1 構成もしくは 2 構成ノズルとスタティックミキサーとの組み合わせを用いる。

【0072】装置 4 (圧力蒸留、図 3 参照) は、約 1 から 25 バール、好適には 1 から 12 バールの底圧力で運転する蒸留カラムである。これは、流れ (h) を、メタノールとジメチルカーボネートを含んでいる共沸混合物 [これは、この装置の頭頂 (k) で取り出される] と、残存する高沸点成分、特にしゅう酸ジメチルも含んでいる釜残生成物 (i) に分離させ、そして特定の温度を達成することを可能にする熱交換器に通した後、流れ (i 1) として装置 5 (ジメチルカーボネート蒸留) に送り込む働きをしている。上記頭頂生成物の正確な組成は、ここではとりわけ、その蒸留を実施する絶対圧力に依存している (ドイツ特許出願公開第 2607 003 号および特開平 02-212 456 号参照)。

【0073】物質の混合物を圧力下で熱分離させる目的で通常に用いられおりそして脱溶媒および精留部分を有していると共に分離問題に相当する理論的分離段階を必要な数で有している蒸留カラムが、一般的に、上記装置に適切である。挙げられ得る例は、トレーカラム、充填カラム、並びにパッフルとして整列充填物が含まれているカラムである。好適であるとして挙げられ得る装置は、充填カラム、並びにパッフルとして整列充填物が含まれているカラムである。

【0074】装置 5 (ジメチルカーボネート蒸留、図 3 参照) は、装置 4 (圧力蒸留) の釜残生成物 (i 1) を仕込むものであり、そして本質的にしゅう酸ジメチルと他の存在し得る高沸点成分を含んでいる釜残生成物 (i) から、所望反応生成物であるジメチルカーボネート (o) を仕様書に従う形態で分離させる働きをする蒸留カラムである。

【0075】装置 5 では、装置 4 に関して述べた如き蒸留カラムが一般に適切であるが、圧力に耐える構造を有している必要はない。

【0076】装置 6 (廃水蒸留、図 3 参照) は、装置 3 (亜硝酸メチル合成) の中和釜残排出物 (g 1) を仕込む蒸留カラムである。このカラムの仕事は、流れ (g 1) に含まれているメタノールを頭頂流れ (m) の形態で取り出して再利用することにあり、これを、部分流れ (m 1) および (m 3) の形態で装置 3 (亜硝酸メチル

合成) に再利用し、そして部分流れ (m 2) として、装置 7 (メタノールの除去) 由来の頭頂流れ (n) と一緒にして、装置 4 (圧力蒸留) への流れ (n 1) を生じさせる。この工程全体 (p) の実際の廃水を装置 6 の底で入手する。

【0077】装置 6 では一般に、装置 4 および 5 で述べた如き蒸留カラムが適切であるが、しかしながら、圧力に耐える構造は必要でない。

【0078】装置 7 (メタノールの除去、図 3 参照) は、常圧もしくは減圧下で運転する蒸留カラムである。これは、蒸留カラム 4 の頭頂生成物として得られる流れ (k) を、メタノールとジメチルカーボネートを含んでいる共沸物 [これは、装置の頭頂 (n) で取り出され、そして蒸留カラム 6 (廃水カラム) から得られるメタノール戻り流れ (m 2) のいくらかと一緒に蒸留カラム 4 にフィードバック (n 1) される] と、釜残排出物

(1) [これは本質的にメタノールを含んでおり、亜硝酸メチル反応槽 (装置 3) の上方部分に再利用される] とに分離する働きをしている。

【0079】装置 7 では一般に、装置 4、5 および 6 で述べた如き蒸留カラムが適切であるが、しかしながら、これらは、減圧下で運転するように装備されている。

【0080】図 3 に記述する物質流れ、それに関連した圧力および温度条件、例えば本発明に従う方法を実施する時確認される如き条件を、以下に記述する。

【0081】連続運転で装置 1 の中に導入するガス流れ (d 2) は、一般に 25 から 120℃、好適には 40 から 110℃の温度と 1 から 5 バール、好適には 1.5 から 4 バールの圧力を有している。これは一般に、4 から 16 モル%の一酸化炭素、0 から 5 モル%の二酸化炭素、5 から 25 モル%の亜硝酸メチル、40 から 80 モル%の窒素、1 から 10 モル%のメタノール、0 から 5 モル%のジメチルカーボネート、0 から 5 モル%の一酸化窒素、0 から 1 モル%の水および 5 モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には 8 から 14 モル%の一酸化炭素、0.5 から 3 モル%の二酸化炭素、10 から 20 モル%の亜硝酸メチル、50 から 75 モル%の窒素、1.5 から 8 モル%のメタノール、0 から 2 モル%のジメチルカーボネート、0.1 から 5 モル%の一酸化窒素、0 から 0.5 モル%の水および 4 モル%未満の通常高い揮発性を示す二次成分で構成されている。

【0082】連続運転で装置 1 から出て来るガス流れ (e) は、一般に 50 から 170℃、好適には 60 から 160℃の温度と 1 から 5 バール、好適には 1.5 から 4 バールの圧力を有している。これは一般に、0 から 13 モル%の一酸化炭素、0 から 5 モル%の二酸化炭素、0 から 20 モル%の亜硝酸メチル、40 から 80 モル%の窒素、1 から 10 モル%のメタノール、1 から 10 モル%のジメチルカーボネート、3 から 15 モル%の一酸

化窒素、0から0.5モル%の水および5モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から12モル%の一酸化炭素、0.5から3モル%の二酸化炭素、5から15モル%の亜硝酸メチル、50から75モル%の窒素、1.5から8モル%のメタノール、2から8モル%のジメチルカーボネート、5から14モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および4モル%未満の通常高い揮発性を示す二次成分で構成されている。

【0083】連続運転で装置2から出て来るガス流れ(f)は、一般に0から40℃、好適には5から35℃の温度と1から5バール、好適には2から4バールの圧力を有している。これは一般に、0から13モル%の一酸化炭素、0から5モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、40から80モル%の窒素、0から10モル%のメタノール、0から3モル%のジメチルカーボネート、3から15モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および5モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から12モル%の一酸化炭素、0.5から3モル%の二酸化炭素、5から15モル%の亜硝酸メチル、50から75モル%の窒素、1から8モル%のメタノール、0から2モル%のジメチルカーボネート、5から14モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および4モル%未満の通常高い揮発性を示す二次成分で構成されている。

【0084】連続運転でこの循環からガス流れ(f2)として取り出される循環ガス部分の量は、装置2の頭頂流れ(f)を基準にして一般に0から7重量%、好適には0.1から5重量%である。

【0085】この循環からそのガス流れ(f2)を取り出した後に残存している主要流れ(f1)を、適宜(図3参照)予め新鮮な酸化窒素および／または不活性ガスと混和して、熱交換器およびコンプレッサーに通した後装置3に送り込む。

【0086】一般に流れ(r)として周囲温度で導入する気体状一酸化窒素を連続運転で装置3(図3参照)に供給する割合は、ガス流れ(f4)を基準にして0から3モル%、好適には0から1.5モル%である。この一酸化窒素の代わりとして、相当量の二酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素、亜硝酸メチルまたはこれらの物質の何らかの所望混合物を供給することも原則として可能である。

【0087】一般に流れ(s)として周囲温度で導入する気体状窒素を連続運転で装置3(図3参照)に供給する割合は、ガス流れ(f4)を基準にして0から3モル%、好適には0から1.5モル%である。

【0088】連続運転におけるガス流れ(f5)の温度は、1から5バールの圧力、好適には1.5から4バールの圧力下で一般に0から70℃、好適には20から60℃である。

【0089】連続運転において、供給ライン(b4)を通して供給するメタノールの量は、このメタノールと、供給するガス流れ(f5)内に含まれている一酸化窒素との間の物質質量比が0.1から5、好適には0.1から2になるように選択するのが有利である。供給するこのメタノールの温度は一般に10から80℃、好適には20から60℃である。

【0090】連続運転において、供給ライン(b3)を通して供給するメタノールの量は、このメタノールと、供給するガス流れ(f5)内に含まれている一酸化窒素との間の物質質量比が0.1から5、好適には0.2から4になるように選択するのが有利である。供給するこのメタノールの温度は一般に10から40℃、好適には10から35℃である。

【0091】連続運転において、供給ライン(c)を通して一般に周囲温度で導入する酸素の量は、酸素と、供給するガス流れ(f5)内に含まれている一酸化窒素との間の物質質量比が0.125から0.25、好適には0.15から0.245になるように選択するのが有利である。

【0092】上述した装置3の内部圧力は一般に1から5バール、好適には1.5から4バールであり、その内部温度は幅広い範囲で変化させ得る。個々の供給物の量、入り口温度および凝集状態、全体の圧力、導入する反応体の変換率、頭頂コンデンサの還流液、並びにこの装置の底で供給するエネルギーに従って、この装置の長さ全体に渡る温度プロファイルを確立する。

【0093】装置2から釜残生成物として出て来て装置4に送り込まれる流れ(h)は、一般に10から150℃、好適には20から140℃の温度を有しており、1から60モル%のメタノール、20から99モル%のジメチルカーボネートおよび適宜少量の高沸点成分、例えばしゅう酸ジメチルを含んでいると共に、全体で10モル%未満の位の量、好適には5モル%未満の量で他の成分を含んでいる。

【0094】装置4から釜残生成物として出て来る流れ(i)は、一般に90から240℃、好適には90から190℃の温度を有しており、そして一般に、0.1モル%未満のメタノール、好適には0.05モル%未満のメタノール、90モル%以上のジメチルカーボネート、好適には95モル%以上のジメチルカーボネート、および適宜少量の高沸点成分、例えばしゅう酸ジメチルを含んでいると共に、全体で10モル%未満の位の量、好適には5モル%未満の量で他の成分を含んでいる。

【0095】装置4から頭頂生成物として出て来て装置7に送り込まれる流れ(k)は、一般に80から160℃、好適には90から140℃の温度を有しており、そして一般に55から97モル%のメタノール、2から35モル%のジメチルカーボネート、0から15モル%の水、および適宜少量の低沸点成分を含んでいる。

【0096】装置4に送り込まれそして装置7からの頭頂流れとして導入される液状流れ(n)は、40から90℃、好適には50から80℃の温度を有しており、そして50から90モル%のメタノール、5から30モル%のジメチルカーボネート、および一般に10モル%未満の位の量の少量で低沸点成分を含んでいる。

【0097】装置7から釜残流れとして出て来て装置3に送り込まれる流れ(1)は、一般に80モル%以上のメタノール、好適には90モル%以上のメタノールと、少量のジメチルカーボネートと水を含んでいる。

【0098】装置6(廃水蒸留)は一般に0.5から2バール、好適には0.5から1.5バールの圧力下で運転される。連続運転では15から50℃、好適には15から35℃の温度を有しており、そして60から95モル%のメタノール、1から35モル%のジメチルカーボネート、および0から7モル%の水、好適には70から88モル%のメタノール、2から30モル%のジメチルカーボネート、および0から5モル%の水から成る組成を有する、凝縮した頭頂生成物(m)が得られる。

【0099】部分流れ(m2)として再利用するメタノール/ジメチルカーボネート混合物の量は、ジメチルカーボネートの含有量に従って、ジメチルカーボネートが流れ全体(m)の0から90%、好適には0から30%を構成するように調整され得る。

【0100】部分流れ(m1)として再利用するメタノール/ジメチルカーボネート混合物の量は、ジメチルカーボネートの含有量に従って、ジメチルカーボネートが流れ全体(m)の0から100%を構成するように調整され得る。同じことが、部分流れ(m3)として再利用するメタノール量にも適用される。

【0101】周囲温度で一般に流れ(a)として供給する一酸化炭素は、一般に化学的に純粋な形態で用いられるが、製造の種類の応じて異質ガス、例えば少量の水素(<0.1モル%)またはメタン(<0.1モル%)を含んでいてもよい。連続運転において、計量して入れる一酸化炭素と生じて来るジメチルカーボネートとの間の物質質量比が1から1.2になりそしてガス流れ(d2)内に一定した一酸化炭素濃度が存在するようにしてその供給を行う。

【0102】装置5で留出して来るジメチルカーボネートは、還流/取り出し比に応じて99.0から99.9%の純度を有している。

【0103】変法(e1)に関する別の態様を、図7を用いて以下に記述する。

【0104】装置1は、図3のそれと同じである。(y)は、少量の気体状助剤(例えばハロゲンまたはハロゲン化水素)のパッチ式もしくは連続供給である。不活性ガスとしてN<sub>2</sub>の代わりにCO<sub>2</sub>を用いる。

【0105】図7の装置2は、本質的に図3のそれと同じである。主にメタノールを含んでいる部分流れを装置

配置8(廃ガスの処理/有効な物質の再利用/循環からの二次生成物の除去)から、即ち(b1)から、(b3)を通して装置2の上方領域に供給する。

【0106】適宜、この装置2の頭頂で得られる気体状流れ(f)を、この循環から除去することを意図してこの部分を分岐させた後(f2)、循環流れ(f1)として、次の反応に望まれる入り口温度を確立することを可能にする熱交換器(図7に含まれている)に送り込む。このようにして加熱された流れ(f3)をコンプレッサーに通した後、これを流れ(f4)として装置配置8の中に導入する。このプラント全体の運転様式に応じて、上記前熱交換器を適宜排除することも可能である。この工程に供給する新鮮なメタノールと溶解している亜硝酸メチルを必須成分として含んでいる流れ(f5)を上記装置配置8から取り出す、この構成および機能を以下に説明する。上記流れ(f5)を、流れ(s1)[これは、好適には後で添加しそして図7に示す如き不活性ガス、後で加える二酸化炭素(s)および新鮮な酸化窒素(図7における一酸化窒素)(r)で構成されている]と一緒にした後、これを供給ガス流れ(f6)として亜硝酸メチル製造に流し込む。更に、上記装置2の頭頂で液状流れ(f7)を取り出して、装置配置8の中に送り込む(以下に記述することを参照)。

【0107】適宜、この循環から除去される循環ガスの一部(f2)にまた、装置配置8を用いることを含む以下に記述する態様の如き処理の代わりに、例えばドイツ特許出願公開第3 834 065号に記述されている如き他の適切な次の操作による処理を受けさせてもよい。このような後処理は、通常、特にこの循環から取り出された循環ガス流れの一部(f2)の中に残存している有効な物質、例えば未反応の亜硝酸メチル、一酸化窒素または気体状のジメチルカーボネートなどを回収した後、これらをジメチルカーボネート製造工程に再利用する目的で働き得る。同時に、毒性を示す気体状物質、例えば亜硝酸メチルまたは一酸化窒素などが環境に放出されるのをこのようにして回避する。これに関連して、本発明に従う方法を、単に例としてそして必ずしもでなく代替可能様式で、装置配置8を用いて達成される如き廃ガスの処理/有効な物質の再利用/循環からの二次生成物の除去と関連させているが、これは原則としてまた、他の考えられる廃ガスおよび工程ガス処理態様と組み合わせられ得る。

【0108】この装置2の構造は、その操作様式と同様、図3に関連して上に記述したのと同じである。

【0109】装置3(亜硝酸メチル合成、図7参照)内では、例えば反応方程式(2)、(3)または(4)の1つに従って亜硝酸メチルの生成または再生成が生じる。これに関して、亜硝酸メチル相当物または前駆体として機能する酸化窒素類を酸素(c2)およびメタノール(装置配置8由来の溶解している亜硝酸メチルと一緒に

10

20

30

40

50



に仕込まれるメタノール、並びに装置 7 内でメタノールを取り出すことからのメタノール戻り流れ、そして装置 6 内で廃水蒸留することで得られるメタノール戻り流れ (b 4、b 5、m 1、m 5、n 1) と反応させる。それによって生じる水、並びに生じる何らかの副生成物、例えば硝酸などを、上記装置 3 の底における流れ (g) として取り出し、そして亜硝酸メチルを含んでいる生成物ガス混合物 (d) を、この装置の頭頂に存在しているコンデンサ (図 7 には含まれていない) に通した後導いて、ジメチルカーボネートの生成で再利用することができる。このようにして装置 3 に導入されたメタノールは、一方では、反応方程式 (2)、(3) または (4) の 1 つに従って亜硝酸メチルを生じさせる時の反応相手として働き、そして他方では、特にこの装置の上方部分に導入される部分流れ (b 4、m 1、n 1) そして頭頂コンデンサから落下して戻る還流液の形態で、生成水を除去するための洗浄液として働く。この反応に入る酸化窒素類は、本質的に反応方程式 (1) に従うジメチルカーボネートの生成過程で遊離して来るものであり、そして他の気体状成分、例えば不活性ガスなど、および適宜、完全には反応しなかった気体状反応体、例えば一酸化炭素または亜硝酸メチルそれ自身との混合物として、反応方程式 (2) に従う循環過程の意味で再利用される (図 1 も参照) [ルート (f → f 1 → f 3 → f 4 → f 5) で通す] 一酸化窒素である。この循環工程全体内に存在している亜硝酸メチルそれ自身または亜硝酸メチル相当物または前駆体、即ち一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化二窒素または三酸化二窒素などの、原則として起こり得る損失は、望まれない副反応、例えば原則として装置 3 内で生じ得る副反応によってか、或はこの循環 (p、t、v、w 1) から除去されることによって起こり得る。その述べた望まれない副反応は、例えば、低い度合であるが反応方程式 (4) に従う硝酸の生成、或は例えば反応方程式 (1 2) および (1 3) (上を参照) に従って生じ得るような一酸化窒素からの起こり得る窒素または一酸化二窒素の生成が進行する過程であり得る。

【0110】この述べた種類の損失は、例えば、不足した亜硝酸メチル量それ自身 [これは、上流に連結した装置内で本質的に知られている様式で製造され得る] か或は相当する量の亜硝酸メチル相当物または前駆体、即ち一酸化窒素、二酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素、或は上記成分いくつかの混合物などをパッチ式もしくは連続的に、好適には連続的にこの工程全体に加えることによって補足され得る。図 7 では、例えば不活性ガス、二酸化炭素および一酸化窒素と一緒に供給 (s 1) することによって上記を行うが、本発明に従う方法はこの態様に限定されるものでない。

【0111】一般に、硝酸が含まれている廃水を後処理なしに放出するのは、そこに含まれている量が少量であ

ったとしても、生態学的面から許容されるものでない。この理由で、本発明に従う方法は、生じ得る何らかの硝酸を捕捉するに適切な塩基を用いた、好適には連続的に運転する中和段階を含んでいる。図 7 では、例えばこの目的で水酸化ナトリウム溶液を用いるが、他の塩基、例えば水酸化カリウム溶液、ライムのミルク状物、或は炭酸ナトリウムおよび重炭酸ナトリウムの水溶液などもまた可能である。当該塩基、例えば水酸化ナトリウム溶液 (q) を装置 3 の釜残流れ (g) と混和した後、本質的に水とメタノールを含んでいる中和流れ (g 1) をこのようにして生じさせて、これを装置 6 (廃水蒸留) に送り込む。

【0112】装置 3 の構造は、図 3 に関連して記述したものである。

【0113】酸素の供給 (c 2) は、好適には、装置 3 の下方部分で行われる。装置 8 から導入しそして溶解している亜硝酸メチルと一緒に仕込みそしてこの工程に供給すべきメタノールを含んでいる流れ (b 1) の部分流れ (b 4) およびメタノール戻り流れ (n 1) および (m 1) を、液状形態で、該反応槽の上方部分に導入する。このメタノールの別の部分 (b 4) およびメタノールを含んでいる戻り流れ (m 5) を、個別にか或は再利用すべき循環ガスから生じる流れ全体 (f 6) および新しく供給される酸化窒素および不活性ガス流れと一緒に、装置 3 の下方部分に供給する。図 7 では、本発明に従って可能な変法の 1 つのみを示し、ここでは、その酸素 (c 2)、メタノールの部分流れ (b 4) および (m 5)、並びに再利用すべき循環ガス、新しく供給された不活性ガスおよび新しく供給された酸化窒素の組み合わせられた流れ (f 6) の供給を、明白にする理由で個別に実施する。しかしながら、本発明に従う方法は、如何なる方式でもこの態様に限定されるものではない。特に、特別な供給ユニットを用いる場合、例えば特に 2 構成ノズルおよび/またはスタティックミキサー、並びに上記機素の組み合わせを用いる場合、流れ (f 6) および/または (b 5) および/または (m 5) および酸素流れ (c 2) を一緒に装置 3 の下方部分に導入するのが有利である。

【0114】好適な態様において、上記装置 3 の下方末端で供給すべき液状および気体状成分もしくは流れ (b 5、c 2、f 6、m 5) の混合を、有効に作動するスタティックミキサー、例えば Sulzer が市販しているもの (SMX または SMV 型) などを用いて行う。上記ユニットの使用は、例えば Ing. Tech. 51

(5)、307 頁以降 (1979) または Chem. Eng. Process 25、59 頁以降 (1989) などに記述されている。

【0115】別の好適な態様において、上記装置 3 の下方末端で供給すべき液状および気体状成分もしくは流れ (b 5、c 2、f 6、m 5) の混合では、1 構成もしくは

は2構成ノズルか、或は1構成もしくは2構成ノズルとスタティックミキサーとの組み合わせを用いる。

【0116】装置4および5の運転様式および構造は、図3に関連して記述したものに相当している。

【0117】装置6（廃水蒸留、図7参照）は、装置3（亜硝酸メチル合成）の中和釜残排出物（g1）と装置配置8からの流れ（u）〔廃ガス処理／有効な物質の再利用／循環からの副生成物除去に関する低沸点成分用スクラパー8cの釜残流れ、図9参照〕を仕込む蒸留カラムである。このカラムの仕事は、上記流れ（g1）に含まれているメタノールおよび適宜その上方部分から取り出される側流れ（m）としてまた存在しているジメチルカーボネートを本質的に取り出して再利用することであり、これを、装置7（メタノール蒸留）への部分流れ（m3）として、部分流れ（m1）および（m5）の形態で装置3（亜硝酸メチル合成）に再利用し、そして適宜また、部分流れ（m6）として、流れ（h）と一緒にして、装置4（圧力蒸留）への流れ（h1）を生じさせる。この工程全体（p）の実際の廃水を装置6の底で入手する。

【0118】上記装置6では一般に、上の装置4および5で述べた如き蒸留カラムが適切であるが、しかしながら、圧力に耐える構造は必要でない。

【0119】選択する運転条件に応じて、供給物質の品質が変化することによるか或は他の理由で問題が生じた時、装置6の上方部分から部分流れ（w）（図7参照）を取り出してそれに特別な処理、例えば副生成物の除去（図7に示す工程循環の構成ではない）を受けさせるのが適当であり得るが、この処理で回収される有効な物質を適宜別の適切な地点でこの工程にフィードバックすることも可能である。

【0120】装置7（メタノールの除去、図7参照）は、常圧もしくは減圧下で運転する蒸留カラムである。これは、蒸留カラム4の頭頂生成物として得られる流れ（k）を、メタノールとジメチルカーボネートを含んでいる共沸物（1）〔これは、この装置の頭頂で取り出され、そして蒸留カラム4に再利用される〕と、釜残排出物（n）〔これは本質的にメタノールを含んでおり、そして部分流れ（n1）として亜硝酸メチル反応槽（装置3）の上方部分に送り込まれ、そして部分流れ（n2）として装置配置8（廃ガスの処理／有効な物質の再利用／循環からの副生成物の除去）に送り込まれる〕とに分離する働きをしている。これには追加的に、該廃水蒸留から派生しそしてメタノールを含んでいる部分流れ（m3）が供給される。

【0121】運転様式に応じて、供給物質の品質が変化することによるか或は他の理由が原因となる問題に依存して、メタノールとジメチルカーボネートを含んでいる共沸物を装置7の上方領域から流れ（k）として取り出し、そして追加的に、特に低沸点副生成物が豊富であり

そして適宜別の処理操作（装置6の流れ（w）の記述もまた参照）に送り込まれ得る気体状流れ（z）を、上述した装置の上部で取り出すことも適当であり得る。この変法もまた図7の中に含まれている。

【0122】上記装置7では一般に、装置4、5および6で述べた如き蒸留カラムが適切であるが、しかしながら、これらに関しては減圧下で操作するように装備する。

【0123】図8は、廃ガスの処理／有効な物質の再利用／循環からの副生成物の除去に関する複雑な仕事をどのようにして装置配置8で達成することが可能であるかを、例としてブロック図の形態で示している。また、この概念がどのようにして具体的に現実化され得るかを、単に例として図9の中に示す。これらは、独立した装置であるか、或は適宜また部分的に相互連結している装置である。

【0124】装置2から出て来る循環ガス流れ（f）から分岐する部分流れ（f2）を、最初に、低沸点成分用スクラパー（装置8c、図8および9を参照）の下方領域に導入し、これの上方領域には、この工程に新しく供給されるメタノール（b）の部分流れ（x2）および／または装置7からもたらされる流れ（n2）からの一部を送り込む（図7または図9には含まれていない）。上記装置8cの底から出て来る流れ（u）を廃水カラム（図7の装置6）に送り込む一方、この装置の頭頂で得られる気体状混合物を流れ（x5）として装置8b（亜硝酸メチルアフターリアクター／メタノール廃ガススクラパー、説明に関しては以下を参照）の下方領域に送り込む。

【0125】装置8cは、例えば、適宜頭頂コンデンサと、熱と物質の交換を改良する目的でバッフル、例えば熱分離操作で通常に用いられておりそしてその中で理論的分離段階を3回以上の数で実現化するバッフルが備わっているカラム様スクラパーである。挙げられ得るこのような種類のバッフルは、例えば充填物、トレイ、例えばバブルトレイ、穴開きトレイまたはバルブトレイ、整列充填物またはスプレーノズルなどである。

【0126】適宜、この装置の下方領域に、その釜残生成物内に存在している物質の相平衡によって決定される特定範囲内に限定釜残温度を確立することを可能にする補助として、釜残蒸発装置を設ける。

【0127】循環ガス流れ（f4）の大部分を、装置8a（亜硝酸メチル用デゾーバー、図8および9参照）の下方領域に導入し、そしてこれの上方領域に、メタノールと溶解している亜硝酸メチルを含んでおりそして装置8bからもたらされる部分流れ（x9）を送り込む。上記装置8aの頭頂で流れ（f5）が得られ、これを装置3に送り込みながら、その得られる釜残流れ（x6）を2つの部分流れ（x7）と（x8）に分割する。部分流れ（x7）を、装置2からもたらされる流れ（f7）と



一緒にして流れ (x 10) を生じさせ、これを直接装置 8 b (説明に関しては以下を参照) に直接送り込む一方、部分流れ (x 8) を、装置 7 からもたらされる部分流れ (n 2) と一緒にして流れ (x 3) を生じさせる。これを、適宜、限定した入り口温度を達成することを可能にする熱交換器に通した後、流れ (x 4) として装置 8 b (説明に関しては以下を参照) の中に導入する。

【0128】装置 8 a に関しては、亜硝酸メチル用デゾーバーとしてそれが機能することに応じて、原則として幅広い種類のデザインを有する種々の装置が適切である。例えば、装置 8 a は、垂直もしくは水平構造であってもよい管束熱交換器、流下液膜式蒸発器、スプレーインコンデンサ、頭頂コンデンサおよび/または釜残蒸発器が備わっているスクラバー、ひだ付き管熱交換器、或は上述したコンデンサまたは熱交換器とスクラバーの組み合わせ型、例えば下流にひだ付き管熱交換器が備わっているスプレーコンデンサなどであってもよい。上記装置 8 a に更に適切な装置はまた、常圧または加圧下で物質混合物の熱分離を行う目的で通常用いられている、適宜脱溶媒および精留部分が備わっておりそして分離問題に応じて所望数の理論分離段階を有している蒸留カラムである。挙げられ得る例は、トレーカラム、充填カラム、およびバッフルとして整列充填物が含まれているカラムである。充填カラム、およびバッフルとして整列充填物が含まれているカラムが好適であるとして挙げられ得る。

【0129】装置 8 b は、亜硝酸メチルのアフターリアクターおよびメタノール廃ガス用スクラバー (図 8 および 9 参照) として機能する。これは、図 9 に記述しそして以下に説明する如き組み立てユニットとして実現化され得るが、適宜また、互いに分離している 2 つの装置の形態で実現化され得る。

【0130】上記装置 8 b のより高い所に位置している部分 (メタノール廃ガス用スクラバー部分) は、本質的にスクラバーとして機能する。主にメタノールを含んでいる流れ (x 1) と (x 4) をこの上方領域に送り込む。上記装置 8 b の中心領域には適切なバッフルが含まれており、これにより、そこで集められた液体が完全または部分的に流れ (x 9) として取り出されて、装置 8 a に向かう。上記装置 8 b の下方部分 (亜硝酸メチルのアフターリアクター部分) で生じるガスを、上記装置 8 b の中心領域に導入する流れ (x 10) で洗浄し、それによって、そこに含まれている有効な物質を溶出させて、この工程に再利用する。不活性ガス、例えばメタン、水素、並びに何らかの低沸点副生成物、例えば塩化メチルなどは、頭頂流れ (t) としてこの装置全体から出て、例えば廃ガス燃焼に送り込まれ得る。

【0131】上記装置 8 b の下方部分は、本質的に、上に記述した装置 3 と同様、亜硝酸メチル反応槽として機能する。一酸化窒素を含んでおりそして装置 8 c から

たらされるガス流れ (x 5) を、酸素流れ (c 1) と同様に、この亜硝酸メチルアフターリアクター部分の下方領域に送り込む一方、メタノールを含んでいる流れ (x 10) を、その上方領域、従っておおよそこの装置全体の中心領域に導入する。この装置全体の底で得られる流れ (b 1) を装置 2 および 3 (図 7 参照) に送り込む。

【0132】上記装置 8 b の上方部分 (メタノール廃ガス用スクラバー部分) は、例えば、適宜頭頂コンデンサと、熱と物質の交換を改良する目的でバッフル、例えば熱分離操作で通常に用いられておりそしてその中で理論的分離段階を 3 回以上の数で実現化するバッフルが備わっているカラム様スクラバーである。挙げられ得る上記バッフルは、例えば充填物、トレー、例えばバブルトレー、穴開きトレーまたはバルブトレー、整列充填物またはスプレーノズルなどである。

【0133】上記装置 8 b の下方部分 (亜硝酸メチルアフターリアクター) は、例えば、熱と物質の交換を改良する目的でバッフル、例えば熱分離操作で通常に用いられている如きバッフルが備わっているカラム様スクラバーである。挙げられ得る上記バッフルは、例えば充填物、トレー、例えばバブルトレー、穴開きトレーまたはバルブトレー、整列充填物またはスプレーノズルなどである。

【0134】適宜、この装置の下方領域に、その釜残生成物内に存在している物質の相平衡によって決定される特定範囲内に限定釜残温度を確立することを可能にする補助として、釜残蒸発装置を設ける。

【0135】気体状流れ (c 1) と (x 4) を、独立してか或は混合物として、装置 8 b の亜硝酸メチルアフターリアクター部分の中に送り込むことができる。原則的に適切でありそして上記装置 8 b の下方末端で送り込まれる気体状成分および流れ (c 1、x 5) を混合する目的で用いられ得る装置は、スタティックミキサー、ジェットミキサー、回転ミキサー、1 構成ノズル、流動床ミキサー、例えば Sulzer が市販しているもの、混合チャンバ、例えば Pfaudler が市販しているもの、インラインの完全乱流管、HI ミキサー、例えば Toray が市販しているもの、Komax 混合機素、螺旋ミキサー、Kennix ミキサー、充填物、例えば Raschig 環などが充填されている管、並びに上記機素の組み合わせなどである。酸素 (c 1) を、好適には、装置 8 b の下方部分に送り込む。

【0136】図 7、8 および 9 に記述する物質流れ、並びに本発明に従う方法を実施する時確認されるそれに関連した圧力および温度条件を以下に記述する。

【0137】連続運転で装置 1 の中に送り込むガス流れ (d 2) は、一般に 25 から 120℃、好適には 50 から 110℃の温度と 1 から 5 バール、好適には 1.5 から 4 バールの圧力を有している。これは一般に、4 から

10

20

30

40

50

25モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、5から40モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、1から10モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、0.1から5.0モル%の一酸化窒素、0から1モル%の水および15モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には5から20モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、10から35モル%の亜硝酸メチル、0から4モル%の窒素、2から9モル%のメタノール、0から4モル%のジメチルカーボネート、0.5から5.0モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および1から12モル%の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0138】適宜、装置1の中に入る前の流れ(d2)と混和させた流れ(y)は、活性化剤として、ハロゲン化水素および／またはクロロ蟻酸メチルおよび／またはハロゲンおよび／または更に反応条件下で活性化するハロゲン作用を含んでいる物質、好適には塩化水素および／または塩素を純粋な形態か或は希釈形態で含んでおり、これを、装置1に入るこのガス流れがこれらの成分を0から3000ppm、好適には10から1000ppm含むように計量して入れる。

【0139】連続運転で装置1から出て来るガス流れ(e)は、一般に50から170℃、好適には60から160℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。これは一般に、0から12モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、2から12モル%のメタノール、3から25モル%のジメチルカーボネート、5から40モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および16モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から10モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、1から19モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、3から10モル%のメタノール、5から20モル%のジメチルカーボネート、5から35モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および13モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0140】連続運転で装置2から出て来るガス流れ(f)は、一般に0から50℃、好適には5から40℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。これは一般に、0から15モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、0から12モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、5から45モル%の一酸化窒素、0から1モル%の水および20モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から12モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二

酸化炭素、3から15モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、3から10モル%のメタノール、0から3モル%のジメチルカーボネート、5から40モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および14モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0141】連続運転でこの循環からガス流れ(f2)として取り出される循環ガス部分の量は、装置2のガス状頭頂流れ(f)を基準にして一般に0から7重量%、好適には0.1から5重量%である。

【0142】装置2の上方領域で取り出される液状流れ(f7)は、20から90重量%のメタノールと10から80重量%のジメチルカーボネートを含んでいると共に、他の溶解している、通常低い揮発性を示す成分を30重量%未満の量で含んでおり、好適には25から60重量%のメタノールと40から75重量%のジメチルカーボネートを含んでいると共に、他の溶解している、通常低い揮発性を示す成分を20重量%未満の量で含んでいる。

【0143】この循環からそのガス流れ(f2)を取り出した後に残存している気体状の主要流れ(f1)を、流れ(f3)として熱交換器を通しそして次に流れ(f4)としてコンプレッサーに通した後、装置配置8に送り込む。上記流れ(f4)は、その時点で、10から70℃、好適には20から60℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。

【0144】装置配置8から再利用される流れ(f5)は、一般に0から70℃、好適には20から60℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。これは一般に、0から15モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、0から16モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、5から45モル%の一酸化窒素、0から1モル%の水および20モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から12モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、3から15モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、3から10モル%のメタノール、0から3モル%のジメチルカーボネート、5から40モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および14モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0145】装置2から釜残生成物として出て来る流れ(h)は、一般に10から150℃、好適には20から140℃の温度を有しており、そして一般に0から40モル%のメタノールと20から99モル%のジメチルカーボネートを含んでいると共に適宜少量の水と低沸点成分、例えばしゅう酸ジメチルおよび他の成分を、5モル%未満の位の量で含んでいる。

【0146】一般に流れ(r)として周囲温度で導入する気体状一酸化窒素を連続運転で装置3(図7参照)に供給する割合は、ガス流れ(f5)を基準にして0から3モル%、好適には0から1.5モル%である。この一酸化窒素の代わりとして、相当量の二酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素、亜硝酸メチルまたはこれらの物質の何らかの所望混合物を供給することも原則として可能である。

【0147】一般に流れ(s)として周囲温度で導入する気体状二酸化炭素を連続運転で装置3(図7参照)に供給する割合は、ガス流れ(f5)を基準にして0から3モル%、好適には0から1.5モル%である。

【0148】連続運転において、連結流れ(s1)および(f5)から生じるガス流れ(f6)は、一般に0から70℃、好適には20から60℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。

【0149】装置配置8からもたらされる流れ(b2)を、一般に、そこに含まれているメタノールとガス流れ(f6)内に含まれている一酸化窒素との物質質量比が1から10、好適には1から5になるようにする。上記流れ(b2)を、部分流れ(b4)と(b5)に分離させ、適宜、部分流れ(b4)は一般に流れ(b2)を50から100%、好適には70から100%含んでいる。

【0150】本発明に従う方法の特定態様において、連続運転で供給(b5)を通して供給するメタノールの量を、有利に、このメタノールと、供給するガス流れ(f6)内に含まれている一酸化窒素との間の物質質量比が0.1から2.5、好適には0.1から1.5になるように選択する。

【0151】連続運転において、供給(c2)を通して周囲温度で一般に導入する酸素量を、有利に、酸素と、供給するガス流れ(f6)内に含まれている一酸化窒素との間の物質質量比が0.15から0.26、好適には0.20から0.25になるように選択する。

【0152】上述した装置3の内部圧力は一般に1から5バール、好適には1.5から4バールであり、その内部温度は幅広い範囲で変化させ得る。個々の供給物の量、入り口温度および凝集状態、全体の圧力、導入する反応体の変換率、頭頂コンデンサの還流、並びにこの装置の底で供給するエネルギーの関数として、この装置の長さ全体に渡る温度プロファイルを確立する。

【0153】連続運転で装置3から釜残生成物として出て来る液状流れ(g)は、一般に10から150℃、好適には20から140℃の温度を有しており、そして一般に0から70モル%のメタノール、10から99モル%の水、0から20モル%のジメチルカーボネート、および適宜少量の硝酸および他の溶解している成分を含んでいる。

【0154】一般に周囲温度で導入しそして中和の目的で塩基を含んでいる流れ(q)を、一般に、上記流れ(g)内に含まれている酸を中和し得るように選択する。

【0155】連続運転で装置3から頭頂生成物として出て来る流れ(d)は、一般に0から60℃、好適には10から50℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有しており、そして一般に、0から20モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、5から40モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、1から12モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、0.1から5モル%の一酸化窒素、0から1モル%の水および15モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には5から15モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、10から35モル%の亜硝酸メチル、0から4モル%の窒素、2から9モル%のメタノール、0から4モル%のジメチルカーボネート、0.5から5モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および1から12モル%の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0156】適宜、上述した流れ(d)を、熱交換器を用いて所望の温度にしてこれを装置1の中に送り込む。このようにして得られる流れ(d1)に周囲温度で一般に流れ(a)として供給する一酸化炭素は、一般に化学的に純粋な形態で用いられるが、製造の方法に応じて異質ガス、例えば少量の水素(<0.1モル%)またはメタン(<0.1モル%)を含んでいてもよい。連続運転において、計量して入れる一酸化炭素と、生じて来るジメチルカーボネートとの間の物質質量比が1から1.2になりそしてガス流れ(d2)内のその一酸化炭素濃度が時間に関して一定になるようにしてその供給を行う。

【0157】装置6(廃水蒸留)を、一般に0.5から2バール、好適には0.5から1.5バールの圧力で運転する。この装置の上方領域で取り出される液状流れ(m)は、連続運転において、25から80℃、好適には40から75℃の温度を有しており、そして一般に60から95モル%のメタノール、1から35モル%のジメチルカーボネートおよび0から7モル%の水、好適には70から95モル%のメタノール、2から30モル%のジメチルカーボネートおよび0から5モル%の水を含んでいる。

【0158】上記流れ(m)の部分流れ(m3)として再利用する液状混合物の量は、ジメチルカーボネートの含有量に従って、ジメチルカーボネートが流れ全体(m)の0から100%、好適には30から100%を構成するような幅広い範囲内で選択され得る。

【0159】部分流れ(m1)および(m5)として装置3の上方および/または下方領域に送り込む液状混合物の量は、ジメチルカーボネートの含有量に従って、ジ

メチルカーボネートが流れ全体 (m) の 0 から 90%、好適には 0 から 30% を構成するような幅広い範囲内で選択され得る。同じことが、部分流れ (m6) として再利用する液状混合物の量にも適用される。

【0160】装置 6 を出る気体状流れ (v) は、一般に二酸化炭素と少量のメタノール、ジメチルカーボネート、亜硝酸メチルおよび種々の低沸点成分を含んでいる。適宜これに、そこにまだ含まれている有効な物質を回収する目的で更に処理操作を受けさせてもよい。

【0161】連続運転において、上記装置 6 の上方領域で取り出される液状流れ (w) は、10 から 80℃、好適には 20 から 70℃ の温度を有しており、そしてメタノールと少量のジメチルカーボネートと水に加えて、とりわけ低沸点成分、例えばホルムアルデヒドのジメチルアセタールおよび蟻酸メチルなどを含んでいる。適宜、装置 7 からもたらされる流れ (z) と同様、そこにまだ含まれている有効な物質を回収する目的で、適宜一緒にした処理操作 (図 7 の流れ (z)、(w)、(w1) を参照) を更にそれに受けさせてもよい。

【0162】上記装置 6 の上方領域に導入しそして装置配置 8 からもたらされる流れ (u) は、一般に -15 から 30℃、好適には -10 から 15℃ の温度を有しており、そして 60 から 99 モル% のメタノール、0 から 10 モル% のジメチルカーボネート、0 から 10 モル% の亜硝酸メチルおよび 0 から 5 モル% の水を含んでいると共に、適宜 0 から 10 モル% の位の量の少量で他の低沸点成分を含んでおり、好適には 70 から 98 モル% のメタノール、0 から 5 モル% のジメチルカーボネート、1 から 7 モル% の亜硝酸メチルおよび 0 から 3 モル% の水を含んでいると共に、適宜 0 から 6 モル% の位の量の少量で他の低沸点成分を含んでいる。

【0163】上記装置 6 から釜残生成物として出て来る流れ (p) は、本質的に、この工程の廃水とそこに溶解している少量の塩類 [これらは、装置 3 の釜残流れ (g) を中和することで生じる] を含んでいる。

【0164】装置 2 から釜残生成物として出て来る流れ (h) を、装置 6 からもたらされる流れ (m6) と一緒にして流れ (h1) を生じさせて装置 4 に送り込む。上記装置 4 を、選択する内部圧力に応じて、一般に 90 から 240℃ の温度範囲で運転する。

【0165】上記装置 4 に送り込まれそして装置 7 からもたらされる液状流れ (1) は、40 から 90℃、好適には 50 から 80℃ の温度を有しており、そして 70 から 95 モル% のメタノールおよび 5 から 30 モル% のジメチルカーボネートを含んでいると共に、一般に 5 モル% 未満の位の量の少量で低沸点成分を含んでいる。

【0166】装置 4 から釜残生成物として出て来る流れ (i) は、一般に 90 から 240℃、好適には 90 から 190℃ の温度を有しており、そして一般に、0.1 モル% 未満のメタノール、好適には 0.05 モル% 未満の

メタノール、90 モル% 以上のジメチルカーボネート、好適には 95 モル% 以上のジメチルカーボネート、および適宜少量の高沸点成分、例えばしゅう酸ジメチルを含んでいると共に、全体で 10 モル% 未満の位の量、好適には 5 モル% 未満の量で他の成分を含んでいる。

【0167】装置 4 から頭頂生成物として出て来る流れ (k) は、一般に 80 から 160℃、好適には 90 から 140℃ の温度を有しており、そして一般に 55 から 97 モル% のメタノール、2 から 35 モル% のジメチルカーボネート、0 から 15 モル% の水、および適宜少量の低沸点成分を含んでいる。

【0168】上記装置 7 (メタノール蒸留) を、0.2 から 1.5 バール、好適には 0.4 から 1 バールの圧力範囲で運転する。その運転温度は、その選択する内部圧力に応じて一般に 20 から 80℃、好適には 40 から 70℃ の範囲内である。

【0169】装置 7 を出る気体状流れ (z) は、一般にメタノールと比較的少量の二酸化炭素、ジメチルカーボネートおよび種々の低沸点成分、例えば蟻酸メチルおよびホルムアルデヒドのジメチルアセタールなどを含んでいる。

【0170】装置 7 から釜残生成物として出て来る流れ (n) は、その温度に関して 20 から 80℃、好適には 40 から 70℃ の範囲にあり、そして一般に、80 モル% 以上のメタノール、好適には 90 モル% 以上のメタノール、および少量のジメチルカーボネートと水を含んでいる。適宜上記流れ (n) を、2 つの部分流れ (n1) と (n2) に分割するが、この (n1) はその流れ全体 (n) の約 0 から 30%、好適には 0 から 20% である。

【0171】装置 4 を出る流れ (i) を、熱交換器を用いて、装置 5 (ジメチルカーボネート蒸留) に仕込むに望ましい温度にする。このようにして得られる流れ (i1) は 20 から 180℃、好適には 40 から 170℃ の温度を有している。上記装置 5 を一般に 0.75 から 1.25 バールの圧力範囲、好適には約 1 バール下で運転する。

【0172】装置 5 で留出して来るジメチルカーボネート (o) は、還流/取り出し比および理論的蒸留段階の数に応じて 99.0 から 99.9% の純度を有している。

【0173】装置 5 で得られる釜残生成物は、本質的に、廃棄するか或はさらなる処理操作に送り込む高沸点成分を含んでいる。

【0174】この工程全体に一般に周囲温度で送り込む新鮮なメタノール (b) を液状部分流れ (x1) と (x2) に分割するが、この部分流れ (x1) 部分はその流れ全体 (b) の 50 から 100% を構成している。部分流れ (x2) を装置 8c (低沸点成分用スクラバー) の上方領域に導入するが、この装置は、-15 から 30

℃、好適には-10から15℃の温度範囲および1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力範囲で運転されている。

【0175】上記装置8cから出て来る流れ(x5)は、一般に-15から30℃、好適には-10から15℃の温度を有しており、そして0から15モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、0から12モル%のメタノール、0から3モル%のジメチルカーボネート、5から45モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および15モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から12モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、0から7モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、0から7モル%のメタノール、0から1モル%のジメチルカーボネート、5から40モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および10モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0176】この工程全体に送り込む新鮮なメタノールの上記部分流れ(x1)を装置8b(亜硝酸メチルのアフターリアクター/メタノール廃ガス用スクラバー)の上方領域に送り込むが、この装置は、-10から60℃、好適には0から40℃の温度範囲および1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力範囲で運転されている。

【0177】連続運転において、一般に供給(c)を通して周囲温度でこの工程全体に導入する酸素の一部(c1)は、有利に、酸素と、供給されるガス流れ(x5)内に含まれている一酸化窒素との間の物質質量比が0.20から0.30、好適には0.23から0.28になるように選択される。

【0178】装置8bから釜残生成物として出て来る流れ(b1)は、温度に関して0から60℃、好適には0から40℃の範囲にあり、そして一般に70モル%以上のメタノール、好適には80モル%以上のメタノールおよび少量のジメチルカーボネート、水、亜硝酸メチルおよび種々の低沸点成分を含んでいる。適宜、上記流れ

(b1)を2つの部分流れ(b2)と(b3)に分けるが、この(b2)は、流れ全体(b1)の約70から100%、好適には80から100%を構成している。

【0179】上記装置8bから気体状頭頂生成物として出て来る流れ(t)は廃ガスであり、これを適宜追加の後処理に送り込む。これは本質的に、二酸化炭素と少量の一酸化炭素、メタノールおよび適宜不活性ガスと共に気体状の低沸点成分を含んでいる。

【0180】装置8bの側面から取り出される液状流れ(x9)は、一般に70モル%以上のメタノール、好適には80%以上のメタノールと、少量のジメチルカーボネート、水、亜硝酸メチルおよび種々の低沸点成分を含

んでいる。これを装置8aに送り込む。

【0181】上記装置8a(亜硝酸メチル用デゾーバー)を、0から70℃、好適には20から60℃の温度範囲および1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力範囲で運転する。

【0182】装置8aから釜残生成物として出て来る流れ(x6)は、温度に関して0から70℃、好適には20から60℃の範囲にあり、そして一般に70モル%以上のメタノール、好適には80モル%以上のメタノールおよび少量のジメチルカーボネート、水、亜硝酸メチルおよび種々の低沸点成分を含んでいる。適宜、流れ(x6)を2つの部分流れ(x7)と(x8)に分けるが、この(x7)は、流れ全体(x6)の約70から100%、好適には80から100%を構成している。

【0183】部分流れ(x8)を、装置7からもたらされる流れ(n2)と一緒にして流れ(x3)を生じさせた後、熱交換器を用いて、装置8bの上方領域に送り込むに望ましい温度にする。このようにして生じる流れ(x4)を、その温度に関して、装置8bの処理範囲内にする。

【0184】部分流れ(x7)を、装置2からもたらされる流れ(f7)と一緒にして流れ(x10)を生じさせた後、同様に装置8bに送り込む。

【0185】この圧力蒸留の頭頂生成物をまた、別法として、変法(e2)に従うパーペーポレーションまたは蒸気透過により、透過物の実質的部分である成分メタノールに関してその量を減らすことができる。その保持されている材料を上記圧力蒸留に再利用する一方、上記透過物をこの工程に再利用する。従って、この圧力蒸留およびパーペーポレーションまたは蒸気透過は、上で引用した文献に記述されているように独立した方法段階としては最適化されていないが、本発明に従う方法に相当する如く、有効な物質、例えば特に再利用すべきメタノールのための再利用段階と組み合わせて用いて、エネルギーの面から、従って資源を保存するに有利な様式でこれらをこの工程概念全体に更に適合させる。

【0186】図5は、本発明に従う可能な変法の単なる1つ(e2)を示すものであり、ここでは、酸素(c)、メタノールの部分流れ(b4)と(n2)、並びに再利用する循環ガス、新しく供給する不活性ガスおよび新しく供給する一酸化窒素を一緒にした流れ(f5)を、個別に供給する。しかしながら、本発明に従う方法は如何なる様式でもこの態様に限定されるものでない。特に、特別な供給ユニット、例えば特に2構成ノズルおよび/またはスタティックミキサー、および上記機素の組み合わせを用いる場合、流れ(f5)および/または(b4)および/または(n2)および酸素流れ(c)を一緒に装置3の下方部分に導入するのが有利である。

【0187】図5の装置3は、図3に記述した如く運転

され得る。別の好適な態様において、上記装置 3 の下方末端に送り込む液状および気体状成分または流れ (b 4、c、f 5、n 2) を混合する目的で、1 構成もしくは 2 構成ノズルまたは 1 構成もしくは 2 構成ノズルとスタティックミキサーとの組み合わせを用いる。

【0188】装置 4 内の蒸留工程を (e 2) に従う変法を用いて実施する時の圧力は、この装置の頭頂において流れ (k) として得られる凝縮物または蒸気の温度が次の装置 7 (パーペーポレーションまたは蒸気透過) 内で進行する分離に好適な温度に相当するように選択される。従ってこの頭頂圧力は一般に 1 から 5 バールである。このパーペーポレーション技術を用いる場合、蒸気流れ (k) が凝縮し、その結果としてこれは沸騰しながらその膜の所に流れ込む。この場合もまた、適宜そのカラムの圧力を調節する。

【0189】装置 6 (廃水蒸留、図 5 参照) は、図 3 と同様、装置 3 (亜硝酸メチル合成) の中和釜残排出物 (g 1) を仕込む蒸留カラムである。このカラムの仕事は、流れ (g 1) に含まれているメタノールを頭頂流れ (m) の形態で分離させて再利用することであり、これを、部分流れ (m 1) として装置 3 (亜硝酸メチル合成) に再利用し、そして部分流れ (m 2) として、装置 2 (ジメチルカーボネート用コンデンサ) の釜残流れ (h) と一緒にして、装置 4 (圧力蒸留) への流れ (h 1) を生じさせる。この工程全体 (p) の実際の廃水を装置 6 の底で入手する。ここでは、図 3 とは違う点を、メタノール部分流れ (m 2) を用いることに関して示す。

【0190】装置 7 (パーペーポレーションによるメタノール除去、図 5 参照) は、例えば M. Francke による 1990 年 6 月 22 日付けの論文「Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen」、Federal Republic of Germany の中に記述されている如きパーペーポレーションプラントである。特別なプラズマ重合膜、例えば GFT が市販しているものなどを用いる場合、非常に高い選択率および透過物流れ速度で、ジメチルカーボネートとの混合物からメタノールが除去される。上記プラズマ重合膜を用いたパーペーポレーションは、ジメチルカーボネートとの共沸様混合物からそのような高い効率でメタノールが除去されることに加えて、流れ (k) の中にまだ含まれている可能性のある少量の水でも、そのメタノールと同時に極めて有効な様式で除去され得ると言った追加的利点を有している。これに関して、上述した種類の膜はまた、通常の膜、例えばヨーロッパ特許出願公開第 331 846 号、米国特許第 4 877 529 号またはヨーロッパ特許出願公開第 423 949 号などに記述されている如き膜よりもずっと優れている。このパーペーポレーション過程で得られる透過物を、流れ (n) として、適

宜部分流れ (n 1) と (n 2) に分離させた後、装置 3 (亜硝酸メチル合成) に再利用する。濃縮されたジメチルカーボネートを含んでいるその保持材料を、流れ (1) として装置 4 にフィードバックする。

【0191】コイル状モジュール、管状モジュールまたはプレート状モジュール構造として設計されているパーペーポレーションプラントが一般に装置 7 に適切である。

【0192】代替変法として、パーペーポレーションに比較してエネルギーを節約しそして構造が簡単であると言った利点を有する蒸気透過プラントを装置 7 として用いる。これの利点は、本質的に、その透過する成分に気化熱をかける目的でパーペーポレーションプラントで必要とされる、モジュールユニット間に存在している熱交換器をなくさせることによるものである (M. Francke による 1990 年 6 月 22 日付けの論文「Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen」参照)。上記特別なプラズマ重合膜、例えば GFT が商品化している膜を用いると、非常に高い選択率と透過物流れ速度で、ジメチルカーボネートとの混合物からメタノールが除去される。上記プラズマ重合膜を用いた蒸気透過ではまた、ジメチルカーボネートとの共沸様混合物からそのような高い効率でメタノールが除去されることに加えて、流れ (k) の中にまだ含まれている可能性のある少量の水でも、そのメタノールと同時に極めて有効な様式で除去され得ると言った驚くべき追加的利点を有している。この蒸気透過過程で得られる透過物を流れ (n) として装置 3 (亜硝酸メチル合成) に再利用する。濃縮されたジメチルカーボネートを含んでいるその保持材料を、流れ (1) として装置 4 にフィードバックする。

【0193】装置 7 (パーペーポレーションまたは蒸気透過) を、一般に、透過物側を -30 から +30℃、好適には -15 から +10℃ の温度で 0.5 から 500 ミリバール、好適には 1 から 100 ミリバールの圧力になるように運転する。連続運転において、その凝縮した透過物 (n) は、約 80 から 97 モル% のメタノール、0.5 から 15% のジメチルカーボネートおよび 0 から 7 モル% の水から成る組成、好適には 70 から 88 モル% のメタノール、2 から 30 モル% のジメチルカーボネートおよび 0 から 5 モル% の水から成る組成を有している。

【0194】その保持材料側に 0.5 から 10 バールの圧力および 20 から 150℃ の温度を確立する。その保持材料側では常に、その透過物側よりも高い圧力が存在している。

【0195】部分流れ (n 1) として再利用する凝縮透過物の量を、ジメチルカーボネートの含有量に応じて、それが流れ全体 (n) の 0 から 100% を構成するように調整することができる。部分流れ (n 2) として再利



用する凝縮透過物の量を、ジメチルカーボネートの含有量に応じて、それが流れ全体 (n) の 0 から 90% であるように調整することができる。

【0196】上の図3で述べたことを、図5に関連して述べなかった装置および物質流れに適用する。

【0197】変法 (e 2) に関する別の配置を、図12を用いて以下に記述する。

【0198】装置1および2の構造および運転は、図3および図5のそれと同じである。(y) は、少量の気体状助剤 (例えばハロゲンまたはハロゲン化水素) のパッチ式もしくは連続供給である。主にメタノールを含んでいる部分流れを装置配置8 (廃ガスの処理/有効な物質の再利用/循環からの二次生成物の除去) から、即ち (b 1) から、(b 3) を通して装置2の上方領域に供給する。

【0199】この装置2の頭頂で得られる気体状流れ (f) を、この循環から除去することを意図してこの部分を分岐させた後 (f 2)、循環流れ (f 1) として、適宜、さらなる反応に望まれる入り口温度を確立することを可能にする熱交換器 (図12に含まれている) に送り込むことができる。このようにして加熱された流れ (f 3) をコンプレッサーに通した後、これを流れ (f 4) として装置配置8の中に導入する。このプラント全体の運転様式に応じて、上記前熱交換器を適宜排除することも可能である。この工程に供給する新鮮なメタノールと溶解している亜硝酸メチルを必須成分として含んでいる流れ (f 5) を上記装置配置8から取り出す、この構成および機能に関しては既に説明した。上記流れ (f 5) を、流れ (s 1) [これは、好適には後で添加しそして図12に示す如き不活性ガス、二酸化炭素 (s) および後で加える新鮮な酸化窒素 (図12における一酸化窒素) (r) で構成されている] と一緒にした後、これを供給ガス流れ (f 6) として亜硝酸メチル製造に流し込む。更に、上記装置2の頭頂で液状流れ (f 7) を取り出して、装置配置8の中に送り込む (上の記述を参照)。

【0200】適宜、この循環から除去される循環ガスの一部 (f 2) にまた、装置配置8 (上を参照) を用いることを含む以下に記述する態様の如き処理の代わりに、例えばドイツ特許出願公開第3 834 065号に記述されている如き他の適切な次の操作による処理を受けさせてもよい。

【0201】装置3 (亜硝酸メチル合成、図12参照) 内では、図7に関連して上に記述したのと同じ様式でその過程が進行する。

【0202】装置3の構造は、図3および図5に関連して記述したものである。

【0203】装置4および5の運転様式および構造は、図3および図5に関連して記述したものに相当している。

【0204】装置7 (パーバレーションまたは蒸気透過によるメタノール除去、図12参照) は、蒸留コラム4の頭頂生成物として得られる流れ (k) を、メタノールとジメチルカーボネートを含んでいる保持材料 [これを、この装置のいわゆる保持材料側で取り出し (1) そして流れ (1 1) として全体もしくは部分的に装置10により蒸留コラム (4) に戻して再利用する] と透過物 (n) [これは本質的にメタノールを含んでおり、いわゆる透過物側で取り出され、そして部分流れ (n 1) として亜硝酸メチル反応槽 (装置3) の上方部分にそして部分流れ (n 2) として装置配置8 (廃ガスの処理/有効な物質の再利用/循環からの副生成物の除去) に送り込む] に分離させる働きをしている。上記装置7の保持材料側に、追加的に、廃水蒸留で得られるメタノールを含んでいる部分流れ (m 3)、特に好適には、装置7に仕込む目的で流れ (k 1) を取り出した貯蔵容器装置9の中で予め流れ (k) と (m 3) を一緒にした形態の部分流れ (m 3) を送り込む。

【0205】装置7 (ケース: パーバレーションによるメタノール除去) は、例えば上に記述した種類の装置である。

【0206】上に既に記述した装置9は、流れ (m 3) と (k) を集めることを意図した、攪拌している耐圧貯蔵タンクである。上に述べた装置10も同様に攪拌している耐圧貯蔵タンクである。操作様式に従うか、供給物質の品質が変化することによる問題に応じてか、或は他の理由で、上記装置10から減圧により追加的気体状流れ (z) [これは特に低沸点副生成物が豊富でありそして適宜さらなる処理操作、例えば副生成物の除去 (図12に記述する工程回路の主要事項でない) に送り込むことが可能である] を取り出し、そしてこの処理操作を行っている間に回収される有効な物質を、適宜別の適切な地点で再びこの工程に送り込むのが適当であり得る (装置6の流れ (w) の記述も参照)。

【0207】図12に関しても、図8および図9に関する上記記述およびそこに記述されている装置を適用する。

【0208】図12、8および9に記述する物質流れ、並びにそれに関連した圧力および温度条件、例えば本発明に従う方法を実施する時確認される如き条件を、以下に記述する。

【0209】連続運転で装置1の中に送り込むガス流れ (d 2) は、一般に25から120℃、好適には50から110℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。これは一般に、4から25モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、5から40モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、1から10モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、0.1から5.0モル%の一酸化窒素、0から1モル%の水および15モル%未

満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には5から20モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、10から35モル%の亜硝酸メチル、0から4モル%の窒素、2から9モル%のメタノール、0から4モル%のジメチルカーボネート、0.5から5.0モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および1から12モル%の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0210】適宜、装置1の中に入る前に流れ(d2)と混和させた流れ(y)は、活性化剤として、ハロゲン化水素および／またはクロロ蟻酸メチルおよび／またはハロゲンおよび／または反応条件下で活性化するハロゲン作用を含んでいる物質、好適には塩化水素および／または塩素を純粋な形態か或は希釈形態で含んでおり、これを、装置1に入るこのガス流れがこれらの成分を0から3000ppm、好適には10から1000ppm含むように計量して入れる。

【0211】連続運転で装置1から出て来るガス流れ(e)は、一般に50から170℃、好適には60から160℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。これは一般に、0から12モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、2から12モル%のメタノール、3から25モル%のジメチルカーボネート、5から40モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および16モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から10モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、1から19モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、3から10モル%のメタノール、5から20モル%のジメチルカーボネート、5から35モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および13モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0212】連続運転で装置2から出て来るガス流れ(f)は、一般に0から50℃、好適には5から40℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。これは一般に、0から15モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、0から12モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、5から45モル%の一酸化窒素、0から1モル%の水および20モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から12モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、3から15モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、3から10モル%のメタノール、0から3モル%のジメチルカーボネート、5から40モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および14モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成され

ている。

【0213】連続運転でこの循環からガス流れ(f2)として取り出される循環ガス部分の量は、装置2の気体状頭頂流れ(f)を基準にして一般に0から7重量%、好適には0.1から5重量%である。

【0214】装置2の上方領域で取り出される液状流れ(f7)は、20から90重量%のメタノールと10から80重量%のジメチルカーボネートを含んでおり、他の溶解している、通常低い揮発性を示す成分を30重量%未満の量で含んでおり、好適には25から60重量%のメタノールと40から75重量%のジメチルカーボネートを含んでおり、他の溶解している、通常低い揮発性を示す成分を20重量%未満の量で含んでいる。

【0215】この循環からそのガス流れ(f2)を取り出した後に残存している気体状の主要流れ(f1)を、流れ(f3)として熱交換器を通しそして次に流れ(f4)としてコンプレッサーに通した後、装置配置8に送り込む。上記流れ(f4)は、その時点で、10から70℃、好適には20から60℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。

【0216】装置配置8から再利用される流れ(f5)は、一般に0から70℃、好適には20から60℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。これは一般に、0から15モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、0から16モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、5から45モル%の一酸化窒素、0から1モル%の水および20モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から12モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、3から15モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、3から10モル%のメタノール、0から3モル%のジメチルカーボネート、5から40モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および14モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0217】装置2から釜残生成物として出て来る流れ(h)は、一般に0から150℃、好適には20から140℃の温度を有しており、そして一般に0から40モル%のメタノールと20から99モル%のジメチルカーボネートを含んでおり、適宜少量の水と低沸点成分、例えばしゅう酸ジメチルおよび他の成分を、5モル%未満の位の量で含んでいる。

【0218】一般に流れ(r)として周囲温度で導入する気体状一酸化窒素を連続運転で装置3(図12参照)に供給する割合は、ガス流れ(f5)を基準にして0から3モル%、好適には0から1.5モル%である。この一酸化窒素の代わりとして、相当量の二酸化窒素、三酸



化二窒素、四酸化二窒素、亜硝酸メチルまたはこれらの物質の何らかの所望混合物を供給することも原則として可能である。

【0219】一般に流れ(s)として周囲温度で導入する気体状二酸化炭素を連続運転で装置3(図12参照)に供給する割合は、ガス流れ(f5)を基準にして0から3モル%、好適には0から1.5モル%である。

【0220】連続運転において、連結流れ(s1)および(f5)から生じるガス流れ(f6)は、一般に0から70℃、好適には20から60℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有している。

【0221】装置配置8からもたらされる流れ(b2)を、一般に、そこに含まれているメタノールとガス流れ(f6)内に含まれている一酸化窒素との物質質量比が1から10、好適には1から5になるように選択する。上記流れ(b2)を、部分流れ(b4)と(b5)に分離させ、適宜、部分流れ(b4)は一般に流れ(b2)を50から100%、好適には70から100%含んでいる。

【0222】本発明に従う方法の特定態様において、連続運転で供給(b5)を通して供給するメタノールの量を、有利に、このメタノールと、供給するガス流れ(f6)内に含まれている一酸化窒素との間の物質質量比が0.1から2.5、好適には0.1から1.5になるように選択する。

【0223】連続運転において、供給(c2)を通して周囲温度で一般に導入する酸素量を、有利に、酸素と、供給するガス流れ(f6)内に含まれている一酸化窒素との間の物質質量比が0.15から0.26、好適には0.20から0.25になるように選択する。

【0224】上述した装置3の内部圧力は一般に1から5バール、好適には1.5から4バールであり、その内部温度は幅広い範囲で変化させ得る。個々の供給物の量、入り口温度および凝集状態、全体の圧力、導入する反応体の変換率、頭頂コンデンサの還流、並びにこの装置の底で供給するエネルギーの関数として、この装置の長さ全体に渡る温度プロファイルを確立する。

【0225】連続運転で装置3から釜残生成物として出て来る液状流れ(g)は、一般に10から150℃、好適には20から140℃の温度を有しており、そして一般に0から70モル%のメタノール、10から99モル%の水、0から20モル%のジメチルカーボネート、および適宜少量の硝酸および他の溶解している成分を含んでいる。

【0226】一般に周囲温度で導入しそして中和の目的で塩基を含んでいる流れ(q)を、一般に、上記流れ(g)内に含まれている酸を中和し得るように選択する。

【0227】連続運転で装置3から頭頂生成物として出

て来る流れ(d)は、一般に0から60℃、好適には10から50℃の温度と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力を有しており、そして一般に、0から20モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、5から40モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、1から12モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、0.1から5モル%の一酸化窒素、0から1モル%の水および15モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には5から15モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、10から35モル%の亜硝酸メチル、0から4モル%の窒素、2から9モル%のメタノール、0から4モル%のジメチルカーボネート、0.5から5モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および1から12モル%の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0228】適宜、上述した流れ(d)を、熱交換器を用いて所望の温度にしてこれを装置1の中に送り込む。このようにして得られる流れ(d1)に周囲温度で一般に流れ(a)として供給する一酸化炭素は、一般に化学的に純粋な形態で用いられるが、製造の方法に応じて異質ガス、例えば少量の水素(<0.1モル%)またはメタン(<0.1モル%)を含んでいてもよい。連続運転において、計量して入れる一酸化炭素と、生じて来るジメチルカーボネートとの間の物質質量比が1から1.2になりそしてガス流れ(d2)内のその一酸化炭素濃度が時間に関して一定になるようにしてその供給を行う。

【0229】装置6(廃水蒸留)を、0.5から2バール、好適には0.5から1.5バールの圧力で運転する。この装置の上方領域で取り出される液状流れ(m)は、連続運転において、25から80℃、好適には40から75℃の温度で得られ、そして一般に60から95モル%のメタノール、1から35モル%のジメチルカーボネートおよび0から7モル%の水、好適には70から95モル%のメタノール、2から30モル%のジメチルカーボネートおよび0から5モル%の水を含んでいる。

【0230】上記流れ(m)の部分流れ(m3)として再利用する液状混合物の量は、ジメチルカーボネートの含有量に従って、ジメチルカーボネートが流れ全体(m)の0から100%、好適には30から100%を構成するような幅広い範囲内で選択され得る。

【0231】部分流れ(m1)および(m5)として装置3の上方および/または下方領域に送り込む液状混合物の量は、ジメチルカーボネートの含有量に従って、ジメチルカーボネートが流れ全体(m)の0から90%、好適には0から30%を構成するような幅広い範囲内で選択され得る。同じことが、部分流れ(m6)として再利用する液状混合物の量にも適用される。

【0232】装置6を出る気体状流れ(v)は、一般に二酸化炭素と少量のメタノール、ジメチルカーボネー

ト、亜硝酸メチルおよび種々の低沸点成分を含んでいる。適宜これに、そこにまだ含まれている有効な物質を回収する目的で更に処理操作を受けさせてもよい。

【0233】連続運転において、上記装置6の上方領域で取り出される液状流れ(w)は、10から80℃、好適には20から70℃の温度を有しており、そしてメタノールと少量のジメチルカーボネートと水に加えて、とりわけ低沸点成分、例えばホルムアルデヒドのジメチルアセタールおよび蟻酸メチルなどを含んでいる。適宜、貯蔵容器装置10からもたらされる流れ(z)と同様、そこにまだ含まれている有効な物質を回収する目的でこれにさらなる処理操作を受けさせた後、これを再び別の適切な地点でこの工程に再利用してもよい。

【0234】上記装置6の上方領域に導入しそして装置配置8からもたらされる流れ(u)は、一般に-15から30℃、好適には-10から15℃の温度を有しており、そして60から99モル%のメタノール、0から10モル%のジメチルカーボネート、0から10モル%の亜硝酸メチルおよび0から5モル%の水を含んでいると共に、適宜0から10モル%の位の量の少量で他の低沸点成分を含んでおり、好適には70から98モル%のメタノール、0から5モル%のジメチルカーボネート、1から7モル%の亜硝酸メチルおよび0から3モル%の水を含んでいると共に、適宜0から6モル%の位の量の少量で他の低沸点成分を含んでいる。

【0235】装置6から釜残生成物として出て来る流れ(p)は、本質的に、この工程の廃水とそこに溶解している少量の塩類〔これらは、装置3の釜残流れ(g)を中和することで生じる〕を含んでいる。

【0236】装置2から釜残生成物として出て来る流れ(h)を、装置6からもたらされる流れ(m6)と一緒にして流れ(h1)を生じさせて装置4に送り込む。上記装置4を、選択する内部圧力に応じて、一般に90から240℃の温度範囲で運転する。

【0237】装置4に送り込まれそして装置10からもたらされる液状(11)は、40から100℃、好適には50から80℃の温度を有しており、そして15から45モル%のメタノールおよび40から75モル%のジメチルカーボネートを含んでいると共に、一般に10モル%未満の位の量の少量で低沸点成分を含んでいる。

【0238】装置4から釜残生成物として出て来る流れ(i)は、一般に90から240℃、好適には90から140℃の温度を有しており、そして一般に、0.1モル%未満のメタノール、好適には0.05モル%未満のメタノール、90モル%以上のジメチルカーボネート、好適には95モル%以上のジメチルカーボネート、および適宜少量の高沸点成分、例えばしゅう酸ジメチルを含んでいると共に、全体で10モル%未満の位の量、好適には5モル%未満の量で他の成分を含んでいる。

【0239】蒸気透過技術を用いる場合、装置4(圧力

蒸留)における蒸留を、好適には、流れ(k)として得られる蒸気がそのさらなる分離に最適な温度を有するような圧力下で実施する。その時の圧力は一般に1から4バールである。パーベーパーション技術を用いる場合、蒸気流れ(k)を凝縮させた後、最適温度でその膜に送り込む。この場合もまた、適宜そのカラム圧力を調節する。

【0240】装置4から出て来る流れ(k)を貯蔵タンク装置9に送り込む。これは、一般に55から97モル%のメタノール、2から35モル%のジメチルカーボネート、0から15モル%の水、および適宜少量の低沸点成分を含んでいる。

【0241】好適には、流れ(m3)と(k)を上記装置9の中で集める。この装置の内容物を適宜攪拌しながら、適宜外部調節を用いて20から150℃、好適には50から90℃の温度範囲と1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力範囲に維持する。

【0242】装置10を出る気体状流れ(z)は、一般にメタノールと少量の二酸化炭素、ジメチルカーボネートおよび種々の低沸点成分、例えば蟻酸メチルおよびホルムアルデヒドのジメチルアセタールなどを含んでいる。適宜、装置6から取り出される流れ(w)と同様、そこにまだ含まれている有効な物質を回収する目的でこれにさらなる処理操作を受けさせた後、これを再び別の適切な地点でこの工程に再利用してもよい。

【0243】上記装置7(パーベーパーションまたは蒸気透過)を、その材料側の圧力範囲を0.5から10バール、好適には1から5バールにしそして透過物側の圧力範囲を0.5から500ミリバール、好適には1から100ミリバールにして運転する。その運転温度は、その保持材料側で20から150℃、好適には50から90℃であり、そしてその透過物側で-30℃から+30℃、好適には-15℃から+10℃である。

【0244】装置7から透過物として出て来る流れ(n)は、その温度に関して-30℃から+30℃、好適には-15℃から+10℃の範囲にあり、そして一般に、70モル%以上のメタノール、好適には90モル%以上のメタノール、および少量のジメチルカーボネートと水を含んでいる。適宜上記流れ(n)を、2つの部分流れ(n1)と(n2)に分割するが、この(n1)はその流れ全体(n)の約0から30%、好適には0から20%である。

【0245】装置4を出る流れ(i)を、熱交換器を用いて、装置5(ジメチルカーボネート蒸留)に仕込むに望ましい温度にする。このようにして得られる流れ(i1)は20から180℃、好適には40から170℃の温度を有している。上記装置5を一般に0.75から1.25バールの圧力範囲、好適には約1バール下で運転する。

【0246】装置5で留出して来るジメチルカーボネー

ト(o)は、還流／取り出し比に応じて99.0から99.9%の純度を有している。

【0247】装置5で得られる釜残生成物は、本質的に、廃棄するか或はさらなる処理操作に送り込む高沸点成分を含んでいる。

【0248】この工程全体に一般に周囲温度で送り込む新鮮なメタノール(b)を液状部分流れ(x1)と(x2)に分割するが、この部分流れ(x1)部分はその流れ全体(b)の50から100%を構成している。部分流れ(x2)を装置8c(低沸点成分用スクラバー)の上方領域に導入するが、この装置は、-15から30℃、好適には-10から15℃の温度範囲および1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力範囲で運転されている。

【0249】上記装置8cから出て来る流れ(x5)は、一般に-15から30℃、好適には-10から15℃の温度を有しており、そして0から15モル%の一酸化炭素、30から80モル%の二酸化炭素、0から20モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、0から12モル%のメタノール、0から3モル%のジメチルカーボネート、5から45モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および15モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されており；好適には1から12モル%の一酸化炭素、35から70モル%の二酸化炭素、0から7モル%の亜硝酸メチル、0から5モル%の窒素、0から7モル%のメタノール、0から1モル%のジメチルカーボネート、5から40モル%の一酸化窒素、0から0.5モル%の水および10モル%未満の通常高い揮発性を示す種々の二次成分で構成されている。

【0250】この工程全体に送り込む新鮮なメタノールの上記部分流れ(x1)を装置8b(亜硝酸メチルのアフターリアクター／メタノール廃ガス用スクラバー)の上方領域に送り込むが、この装置は、-10から60℃、好適には0から40℃の温度範囲および1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力範囲で運転されている。

【0251】連続運転において、一般に供給(c)を通して周囲温度でこの工程全体に導入する酸素の一部(c1)は、有利に、酸素と、供給されるガス流れ(x5)内に含まれている一酸化窒素との間の物質量が0.20から0.30、好適には0.23から0.28になるように選択される。

【0252】上記装置8bから釜残生成物として出て来る流れ(b1)は、温度に関して0から60℃、好適には0から40℃の範囲にあり、そして一般に70モル%以上のメタノール、好適には80モル%以上のメタノールおよび少量のジメチルカーボネート、水、亜硝酸メチルおよび種々の低沸点成分を含んでいる。適宜、上記流れ(b1)を2つの部分流れ(b2)と(b3)に分け

るが、この(b2)は、流れ全体(b1)の約70から100%、好適には80から100%を構成している。

【0253】装置8bから気体状頭頂生成物として出て来る流れ(t)は廃ガスであり、これを適宜追加の後処理に送り込む。これは本質的に、二酸化炭素と少量の一酸化炭素、メタノールおよび適宜不活性ガスと気体状の低沸点成分を含んでいる。

【0254】装置8bの側面から取り出される液状流れ(x9)は、一般に70モル%以上のメタノール、好適には80%以上のメタノールと、少量のジメチルカーボネート、水、亜硝酸メチルおよび種々の低沸点成分を含んでいる。これを装置8aに送り込む。

【0255】装置8a(亜硝酸メチル用デソーパー)を、一般に0から70℃、好適には20から60℃の温度範囲および1から5バール、好適には1.5から4バールの圧力範囲で運転する。

【0256】装置8aから釜残生成物として出て来る流れ(x6)は、温度に関して0から70℃、好適には20から60℃の範囲にあり、そして一般に70モル%以上のメタノール、好適には80モル%以上のメタノールおよび少量のジメチルカーボネート、水、亜硝酸メチルおよび種々の低沸点成分を含んでいる。適宜、流れ(x6)を2つの部分流れ(x7)と(x8)に分けるが、この(x7)は、流れ全体(x6)の約70から100%、好適には80から100%を構成している。

【0257】部分流れ(x8)を、装置7からもたらされる流れ(n2)と一緒にして流れ(x3)を生じさせた後、熱交換器を用いて、上記装置8bの上方領域に送り込むに望ましい温度にする。このようにして生じる流れ(x4)を、その温度に関して、装置8bの処理範囲内にする。

【0258】部分流れ(x7)を、装置2からもたらされる流れ(f7)と一緒にして流れ(x10)を生じさせた後、同様に装置8bに送り込む。

【0259】

【実施例】

#### 実施例1

##### 触媒の製造

塩化ナトリウムを2g加えた水4mLの中にPdCl<sub>2</sub>を0.835g溶解させた。攪拌しながら室温で25%濃度のアンモニア溶液を25mL加えた。この溶液を100mLの活性炭Norit ROX 0.8に含浸させた後、窒素流れ中で乾燥させた。

##### 【0260】ジメチルカーボネートの製造

反応管(管の寸法:25.0x800mm、壁厚2.0mm)が4本含まれている長さが約900mmの材料1.4571製管束反応槽の中に上記触媒を960mL導入し、その触媒充填の高さを約700mmにした。

【0261】13.2モル%の一酸化炭素、2.2モル%の二酸化炭素、15.1モル%の亜硝酸メチル、6

0. 2モル%の窒素、5. 1モル%のメタノール、0. 7モル%のジメチルカーボネート、3. 3モル%の一酸化窒素および0. 2モル%の水を含んでいる混合物（図4の流れ（d 2）を参照）を、前以て管束熱交換器を用いて約80℃に加熱した後、3130ミリバール下、平均4927g/時で流した。連続運転における上記ガス混合物は、亜硝酸メチル反応槽（図4の流れ（d）を参照）の頭頂から流れ出るガスと、新しく約128g/時で計量して入れる一酸化炭素（図4の流れ（a）を参照）とで構成されるものであった。この反応槽を出るガス流れ（図4の流れ（e）を参照）が約120℃の温度を有するように、この反応槽にかける冷却（水）を自動調節した。ガラス製Raschig環（4x4mm）を充填したスクラバー／コンデンサ（寸法：600x48. 3mm、壁厚2. 6mm）の側面に上記ガス流れを送り込み、ここでは、部分凝縮が生じた。寸法が2000x10mm（壁厚1mm）の管が7本含まれている管束熱交換器（これはジャケット側で凝縮を生じさせる）を上記装置の頭頂に取り付け、そしてこのコンデンサの下流で出て来るガス（図4の流れ（f）を参照）の温度が約15℃になるように冷水（温度<10℃）冷却でこれの調節を行った。それによって確立される3020ミリバールの圧力下、このガスは、平均で10. 7モル%の一酸化炭素、2. 4モル%の二酸化炭素、9. 6モル%の亜硝酸メチル、63. 9モル%の窒素、2. 6モル%のメタノール、0. 8モル%のジメチルカーボネートおよび10モル%の一酸化窒素を含んでいた。約47℃の温度において平均527g/時で排出される釜残流れ（図4の流れ（h）を参照）は、46. 3モル%のメタノール、49. 1モル%のジメチルカーボネート、2. 2モル%のしゅう酸ジメチルおよび2. 2モル%の水を含んでおり、これを緩衝容器A（図4参照）の中に送り込んだ。

【0262】この循環工程内に気体状の副生成物が濃縮するのを防止する目的で（図4の流れ（f 2）を参照）、この循環から連続的に、上記スクラバー／コンデンサの頭頂で得られるガス流を約0. 2重量%除去した。その残りのガスを、熱交換器とピストンコンプレッサーにより、約3250ミリバールの圧力と約28℃の温度にし、平均で2. 4g/時の一酸化窒素および4. 9g/時の窒素と更に一緒にした後、約56g/時の新鮮なメタノールおよび約71g/時の酸素と一緒に、亜硝酸メチル反応槽（図4の装置3を参照）の下方部分に送り込み、その結果として、そこに入る引火性混合物が安全臨界濃度範囲にならないようにできるだけ速く完全に上記反応体の全てを混合した。

【0263】その循環ガスを、第一スタティックミキサー機素内で、その計量して入れる新鮮なガスである一酸化窒素（図4の流れ（r）を参照）および窒素（図4の流れ（s）を参照）と混合した後、1構成ノズルにより

直接そのメタノールを噴霧して入れ、そしてこのメタノールを添加した直後であるがその次のスタティックミキサー機素（ここでは、その時存在している反応成分の全てが強力に混合される）の前側に、酸素を送り込むように上記を行った。

【0264】それにより、平均で、新鮮なメタノール（図4の流れ（b 3）を参照）を226g/時、緩衝容器C（図4参照）から取り出された再利用メタノール（図4の流れ（m 1）を参照）を80g/時、そして緩衝容器E（図4参照）から取り出された本質的にメタノールを含んでいる混合物（図4の流れ（1）を参照）を155g/時で、該反応槽の上方部分にポンプ輸送した。この亜硝酸メチル反応槽（寸法：2200x48. 3mm、壁厚2. 6mm）は、充填物（寸法が4x4mmのガラス環）が入っておりそして内部自由容積が約2. 25Lである反応容器であった。

【0265】寸法が10x1000mm（壁厚1mm）の管が7本含まれている管束熱交換器（これはジャケット側で凝縮を生じさせる）を上記装置の頭頂に取り付け、そしてこのコンデンサの下流で出て来るガス（図4の流れ（d）を参照）の温度が約28℃になるように冷水（温度<15℃）冷却でこれの冷却能力の調節を行った。これは平均で約3140ミリバールの圧力下であり、これを連続的に、そのジメチルカーボネート反応槽（上を参照）に再利用した。

【0266】約28℃の温度において平均219g/時で排出される液状釜残流れ（図4の流れ（g）を参照）は、38. 9モル%のメタノール、5. 1モル%のジメチルカーボネートおよび55. 6モル%の水を含んでおり、これに含まれている少量の硝酸を中和した後、緩衝容器B（図4参照）の中に送り込んだ。

【0267】緩衝容器A（図4参照）の中に入っている約45℃の熱混合物を、9085（底）から9050ミリバール（頭頂）の圧力範囲で連続運転されている圧力カラム（図4の装置4）の側面の中に送り込んだ。この圧力カラムは、充填物（寸法が4x4mmのガラス環）が充填されている蒸留カラム（寸法：33. 7x2500mm、壁厚2. 6mm）であり、ここでは、約15段の理論的分離段階が実現化され、そして1. 1: 1の還流比で運転されていた。この圧力カラムに、更にまた、緩衝容器F（図4参照）からの戻り流れ（n 1）（図4参照）（以下を参照）も仕込んだ。この圧力カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。この圧力カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0268】平均398g/時でその底から排出される液状混合物（図4の流れ（i）を参照）は、平均で約180℃の温度を有しており、これを緩衝容器D（図4参照）に移した。その頭頂において平均744g/時で得られる凝縮物（図4の流れ（k）を参照）は約125℃

の温度を有しており、そして平均で約86モル%のメタノール、約11モル%のジメチルカーボネート、約1か1.5モル%の水、および少量の低沸点成分を含んでいた。これを、常圧で運転されている連続運転蒸留カラム（図4の装置7を参照）の側面に送り込み、ここで分離される釜残排出液（これは主にメタノールと水を含んでいる）を緩衝容器Eに移す一方、ここで平均589g/時で分離される頭頂生成物（図4の流れ（n）を参照）（これは、約83モル%のメタノール、約14モル%のジメチルカーボネートおよび少量の低沸点成分を含んでいる）を約60℃の温度の凝縮物として緩衝容器F（図4参照）に送り込んだ。更に、廃水蒸留（図4の装置6参照）から生じる、緩衝容器C（図4参照）由来の混合物を、平均28g/時で上記緩衝容器Eに送り込み、そしてこの内容を磁気攪拌した。緩衝容器F（図4参照）由来の混合物を平均615g/時で、圧力蒸留（図4の装置4参照）の側面にポンプ輸送した、即ちこれは、この装置内で進行する蒸留の分離物が送り込まれる第二供給流れを表している。このカラムは、充填物（寸法が4 x 4 mmのガラス環）が充填されている蒸留カラム（寸法：42.4 x 3200 mm、壁厚2.0 mm）であり、ここでは、約2.5段の理論的分離段階が実現化され、そして1.7 : 1の還流比で運転されていた。上記カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。上記カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0269】緩衝容器D（図4参照）内の物質混合物を、中間に置いた簡単な管束熱交換器〔この冷却能力は、これを出て来る液体が所望温度を有するように自動的に調節されている〕で約95℃に冷却した後、常圧で運転されている連続運転カラムの側面に送り込んだ（図4の流れ（i1）を参照）。このカラムは、充填物（寸法が4 x 4 mmのガラス環）が充填されている蒸留カラム（寸法：33.7 x 2200 mm、壁厚2.6 mm）であり、ここでは、約1.5段の理論的分離段階が実現化され、そして1 : 1の還流比で運転されていた。上記カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。上記カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0270】この蒸留の頭頂生成物（図4の流れ（o）を参照）として、純度が>99.7%（ガスクロ）のジメチルカーボネートが平均375g/時で得られた。平均23g/時で出て来るその釜残排出物は、しゅう酸ジメチルが本質的に90%以上の度合である高沸点成分を含んでいた。

【0271】緩衝容器B（図4参照）の中に入っている、亜硝酸メチル反応槽（図4の装置3参照）の中和釜残排出液を、常圧で運転されているカラムの側面に送り

込んだ（図4の流れ（g1）を参照）。このカラムは、充填物（寸法が4 x 4 mmのガラス環）が充填されている蒸留カラム（寸法：33.7 x 3200 mm、壁厚2.6 mm）であり、ここでは、約2.2段の理論的分離段階が実現化され、そして1 : 1の還流比で運転されていた。上記カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。上記カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0272】平均で86モル%のメタノール、11モル%のジメチルカーボネートおよび水を含んでおりそして緩衝容器C（図4参照）の中に送り込む混合物が、上記蒸留の頭頂生成物（図4の流れ（m）を参照）として平均139g/時で得られた。平均82g/時の釜残排出液（図4の流れ（p）を参照）は水と特に水溶性塩類を含んでいた。

#### 【0273】実施例2

用いた触媒は実施例1に記述した触媒であった。

#### 【0274】ジメチルカーボネートの製造

反応管（管の寸法：25.0 x 800 mm、壁厚2.0 mm）が4本含まれている長さが約900 mmの材料1.4571製管束反応槽の中に上記触媒を960 mL導入し、その触媒充填の高さを約700 mmにした。

【0275】13.2モル%の一酸化炭素、2.2モル%の二酸化炭素、15.1モル%の亜硝酸メチル、60.0モル%の窒素、5.1モル%のメタノール、0.7モル%のジメチルカーボネート、3.3モル%の一酸化窒素および0.2モル%の水を含んでいる混合物（図6の流れ（d2）を参照）を、前以て管束熱交換器を用いて約90℃に加熱した後、3130ミリバール下、平均4923g/時で流した。連続運転における上記ガス混合物は、亜硝酸メチル反応槽（図6の流れ（d）を参照）の頭頂から流れ出るガスと、新しく約128g/時で計量している一酸化炭素（図6の流れ（a）を参照）とで構成されるものであった。この反応槽を出るガス流れ（図6の流れ（e）を参照）が約120℃の温度を有するように、この反応槽にかかる冷却（水）を自動調節した。ガラス製Raschig環（4 x 4 mm）を充填したスクラバー／コンデンサ（寸法：600 x 48.3 mm、壁厚2.6 mm）の側面に上記ガス流れを送り込み、ここでは、部分凝縮が生じた。寸法が2000 x 10 mm（壁厚1 mm）の管が7本含まれている管束熱交換器（これはジャケット側で凝縮を生じさせる）を上記装置の頭頂に取り付け、そしてこのコンデンサの下流で出て来るガス（図6の流れ（f）を参照）の温度が約15℃になるように冷水（温度<10℃）冷却でこの調節を行った。それによって確立される3020ミリバールの圧力下、このガスは、平均で10.7モル%の一酸化炭素、2.4モル%の二酸化炭素、9.6モル%の亜硝酸メチル、63.8モル%の窒素、2.6モル%

%のメタノール、0.8モル%のジメチルカーボネートおよび10.0モル%の一酸化窒素を含んでいた。約47℃の温度において平均526g/時で排出される釜残流れ(図6の流れ(h))を参照は、46.3モル%のメタノール、49.2モル%のジメチルカーボネート、2.2モル%のしゅう酸ジメチルおよび2.3モル%の水を含んでおり、これを緩衝容器A(図6参照)の中に送り込んだ。

【0276】この循環工程内に気体状の副生成物が濃縮するのを防止する目的で(図6の流れ(f2))を参照、この循環から連続的に、上記スクラバー/コンデンサの頭頂で得られるガス流を約0.2重量%除去した。その残りのガスを、熱交換器とピストンコンプレッサーにより、約3250ミリバールの圧力と約28℃の温度にし、平均で2.4g/時の一酸化窒素(図6の流れ(3))を参照および4.9g/時の窒素(図6の流れ(s))を参照と更に一緒にした後、約56g/時の新鮮なメタノール(図6の流れ(b4))を参照および約71g/時の酸素(図6の流れ(c))を参照と一緒に、亜硝酸メチル反応槽(図6の装置3を参照)の下方部分に送り込み、その結果として、そこに入る引火性混合物が安全臨界濃度範囲にならないようにできるだけ速く完全に上記反応体の全てを混合した。

【0277】その循環ガスを、第一スタティックミキサー機素内で、その計量して入れる新鮮なガスである一酸化窒素(図6の流れ(r))を参照および窒素(図6の流れ(s))を参照と混合した後、1構成ノズルにより直接そのメタノールを噴霧して入れ、そしてこのメタノールを添加した直後であるがその次のスタティックミキサー機素(ここでは、その時存在している反応成分の全てが強力に混合される)の前側に、酸素を送り込むように上記を行った。

【0278】それにより、平均で、新鮮なメタノール(図6の流れ(b3))を参照を225g/時、緩衝容器C(図6参照)から取り出されそして平均で約11g/時のジメチルカーボネートと約3g/時の水で構成されている主にメタノールを含んでいる混合物(図6の流れ(m1))を参照を111/時、そして緩衝容器E(図6参照)から取り出された本質的にメタノールを含んでいる混合物(図6の流れ(n1))を参照を155g/時で、該反応槽の上方部分にポンプ輸送した。この亜硝酸メチル反応槽(寸法:2200x48.3mm、壁厚2.6mm)は、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が入っておりそして内部自由容積が約2.25Lである反応容器であった。

【0279】寸法が10x1000mm(壁厚1mm)の管が7本含まれている管束熱交換器(これはジャケット側で凝縮を生じさせる)を上記装置の頭頂に取り付け、そしてこのコンデンサの下流で出て来るガス(図6の流れ(d))を参照の温度が約28℃になるように冷

水(温度<15℃)冷却でこの冷却能力の調節を行った。これは平均で約3140ミリバールの圧力下であり、これを連続的に、そのジメチルカーボネート反応槽(上を参照)に再利用した。

【0280】約28℃の温度において平均220g/時で排出される液状釜残流れ(図6の流れ(g))を参照は、39モル%のメタノール、約5モル%のジメチルカーボネートおよび56モル%の水を含んでおり、これに含まれている少量の硝酸を中和した後、緩衝容器B(図6参照)の中に送り込んだ。

【0281】緩衝容器Aの中に入っている約45℃の熱混合物を、約3000ミリバールの圧力で運転されている連続運転圧力カラム(図6の装置4)の側面の中に送り込んだ。このカラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。この圧力カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0282】この圧力カラムは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されている蒸留カラム(寸法:33.7x2500mm、壁厚2.6mm)であり、ここでは、約15段の理論的分離段階が実現化され、そして1.5:1の還流比で運転されていた。この圧力カラムに、更にまた連続的に、緩衝容器Fの内容物[これは、パーバーボレーションの保持材料(図6の流れ

(1))を参照から送り込まれる]と、緩衝容器Cから平均約28g/時で取り出される該廃水カラムの頭頂生成物の部分流れ(図6の流れ(m2))を参照(以下を参照)も仕込んだ。この圧力カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。この圧力カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0283】上記圧力カラムの底から排出される液状混合物(図6の流れ(i))を参照は、平均で約130℃の温度を有しており、これを緩衝容器D(図6参照)に移した。その頭頂で得られる凝縮物(図6の流れ(k))を参照は、凝縮後80から90℃の温度を有しており、そして平均で約77モル%のメタノール、約17モル%のジメチルカーボネート、約3から3.5モル%の水、および少量の低沸点成分を含んでいた。

【0284】これを、保持材料側が約1.4バールの圧力および約80℃の温度で運転されておりそして透過物側が約30から50ミリバールの圧力および約0から3℃の温度で運転されているパーバーボレーションプラントに送り込んだ。この装置は、各場合共200cm<sup>2</sup>の面積を有しておりそしてAERK 300型の膜を含んでいる、並列に連結している3個のプレートモジュールであった。

【0285】この透過物は、平均で約94モル%のメタノール、1.5から2モル%のジメチルカーボネートおよび4から5モル%の水を含んでおり、そしてこれを緩



衡容器Eに送り込む一方、その保持材料を平均127g/時で緩衡容器Fに送り込んだ。

【0286】緩衡容器D（図6参照）内の物質混合物を、中間に置いた簡単な管束熱交換器〔これの冷却能力は、これを出て来る液体が所望温度を有するように自動的に調節されている〕で約60℃に冷却した後、常圧で運転されている連続運転カラムの側面に送り込んだ（図6の流れ（i1）を参照）。

【0287】このカラムは、充填物（寸法が4 x 4mmのガラス環）が充填されている蒸留カラム（寸法：33.7 x 2200mm、壁厚2.6mm）であり、ここでは、約15段の理論的分離段階が実現化され、そして1:1の還流比で運転されていた。上記カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。上記カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0288】この蒸留の頭頂生成物（図6の流れ（o）を参照）として、純度が>99.7%（ガスクロ）のジメチルカーボネートが平均375g/時で得られた。その釜残排出物は、しゅう酸ジメチルが本質的に90%以上の度合である高沸点成分を含んでいた。

【0289】緩衡容器B（図6参照）の中に入っている、亜硝酸メチル反応槽（図6の装置3参照）の中和釜残排出液を、常圧で運転されているカラムの側面に送り込んだ（図6の流れ（g1）を参照）。このカラムは、充填物（寸法が4 x 4mmのガラス環）が充填されている蒸留カラム（寸法：33.7 x 3200mm、壁厚2.6mm）であり、ここでは、約22段の理論的分離段階が実現化され、そして1:1の還流比で運転されていた。上記カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。上記カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0290】平均で86モル%のメタノール、11モル%のジメチルカーボネートおよび水を含んでおりそして緩衡容器C（図6参照）の中に送り込む混合物が、上記廃水蒸留の頭頂生成物（図6の流れ（m）を参照）として平均139g/時で得られた。その釜残排出液（図6の流れ（p）を参照）は水と特に水溶性塩類を含んでいた。

#### 【0291】実施例3

##### 触媒の製造

塩化リチウムを6.37g加えた水64mLの中にPdCl<sub>2</sub>を13.33g溶解させた。この溶液を1000mLのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（RHONE POULENC製SPH 535）に含浸させた後、窒素流れ中で乾燥させた。その得られる触媒を、同じ体積の、同じ寸法（直径約2mm）を有する不活性ガラス体で希釈した。

##### 【0292】ジメチルカーボネートの製造

長さが約3mm（この反応管の寸法：21 x 2900mm

m、壁厚2mm）の材料1.4571で出来ている管反応槽の中に、上に記述した如く希釈した触媒を970mL導入し、その触媒充填の高さを約2800mmにした。この反応槽に、冷却液が流れているジャケットを取り付けた。この冷媒の平均温度は70℃であった。

【0293】平均で13.2モル%の一酸化炭素、43.2モル%の二酸化炭素、25.8モル%の亜硝酸メチル、6.6モル%のメタノール、0.9モル%のジメチルカーボネート、0.4モル%の一酸化窒素、0.1モル%の水、1000ppmの塩化水素および9.7モル%の低沸点成分（蟻酸メチル、ホルムアルデヒドのジメチルアセタール、塩化メチル、窒素、メタンおよび水素）を含んでいる混合物（図10の流れ（d2）を参照）を、前以て管束熱交換器を用いて約62℃に加熱した後、3130ミリバール下、平均1874.2g/時で流した。連続運転における上記ガス混合物は、亜硝酸メチル反応槽の頭頂から流れ出るガス（図10の流れ（d）を参照）と、新しく約125.3g/時で計量している一酸化炭素（図10の流れ（a）を参照）と、新しく約1.2g/時で計量している塩化水素（図10の流れ（y）を参照）とで構成されるものであった。この反応槽を出るガス流れ（図10の流れ（e）を参照）は約70℃の温度を有していた。このガス流れを、ガラス製Raschig環（4 x 4mm）を充填したスクラバー/コンデンサ（寸法：2000 x 33.7mm、壁厚1.6mm）の側面に送り込み、ここでは、部分凝縮が生じた。寸法が1000 x 10mm（壁厚1mm）の管が7本含まれている管束熱交換器（これはジャケット側で凝縮を生じさせる）を上記装置の頭頂に取り付け、そしてこのコンデンサの下流で出て来るガス（図10の流れ（f）を参照）の温度が約30℃になるように冷水（温度<15℃）冷却でこれの調節を行った。それによって確立される3010ミリバールの圧力下、このガスは、平均で3.0モル%の一酸化炭素、48.9モル%の二酸化炭素、5.8モル%の亜硝酸メチル、5.4モル%のメタノール、1.9モル%のジメチルカーボネート、23.7モル%の一酸化窒素、0.1モル%のH<sub>2</sub>O、および11.2モル%の上記低沸点成分を含んでいた。約63℃の温度において平均366.8g/時で排出される釜残流れ（図10の流れ（h）を参照）は、13.2モル%のメタノール、85.7モル%のジメチルカーボネート、0.7モル%のしゅう酸ジメチルおよび0.2モル%の水を含んでおり、これを緩衡容器A（図10参照）の中に送り込んだ。

【0294】このコンデンサの還流液から液状流れを平均16.7g/時（図10の流れ（f7）を参照）で取り出して、内容物が磁気攪拌されている緩衡容器G（図11参照）に送り込んだ。これは約30℃の温度を有しており、そして平均で60.6モル%のメタノール、37.4モル%のジメチルカーボネート、1.3モル%の

水および0.7モル%の上記低沸点成分を含んでいた。

【0295】この循環工程内に気体状の副生成物が濃縮するのを防止する目的で(図10の流れ(f2)を参照)、この循環から連続的に、該スクラバー/コンデンサの頭頂で得られるガス流(図10の流れ(f)を参照)を約3.5重量%除去して、低沸点成分用スクラバー(図11の装置8cを参照)の下方領域に送り込んだ。その残りのガスを、熱交換器とピストンコンプレッサーにより、約3250ミリバールの圧力と約42℃の温度にし(図10の流れ(f3)、(f4)を参照)、亜硝酸メチル用デゾーバー(図11の装置8aを参照)の下方領域に送り込んだ。この亜硝酸メチル用デゾーバーの頭頂で得られるガス流れ(図10の流れ(f5)を参照)は約26℃の温度を有しており、平均で3.0モル%の一酸化炭素、49.9モル%の二酸化炭素、6.4モル%の亜硝酸メチル、5.1モル%のメタノール、0.4モル%のジメチルカーボネート、24.0モル%の一酸化窒素および11.2モル%の上記低沸点成分を含んでいた。

【0296】この流れを、平均で6.2g/時の一酸化窒素(図10の流れ(r)を参照)および12.3g/時の二酸化炭素(図10の流れ(s)、(s1)を参照)と更に一緒にした後(図10の流れ(f6)を参照)、緩衝容器H(図10参照)から出て来る約96.5g/時の流れ(図10の流れ(b3)を参照)および約69.3g/時の酸素(図10の流れ(c2)を参照)と一緒に、亜硝酸メチル反応槽(図10の装置3を参照)の下方部分に送り込み、その結果として、そこに入る引火性成分が安全臨界濃度範囲にならないようにできるだけ速く完全に上記反応体の全てを混合した。

【0297】ここに記述する実施例の場合、その循環ガスを、第一スタティックミキサー機素内で、その計量して入れる新鮮なガスである一酸化窒素(図10の流れ(r)を参照)および二酸化炭素(図10の流れ(r)、(s1)を参照)と混合した後、本質的にメタノールを含んでいる緩衝容器H(図10参照)由来流れを1構成ノズルにより直接噴霧し、そしてこのメタノールを添加した直後であるがその次のスタティックミキサー機素(ここでは、その時存在している反応成分の全てが強力に混合される)の前側に、酸素(図10の流れ(c2)を参照)を送り込むような様式で上記を行った。

【0298】それにより、平均386.2g/時の流れ(図10の流れ(b2)を参照)を、緩衝容器H(図6参照)から該反応槽の上部にポンプ輸送した。

【0299】この亜硝酸メチル反応槽(寸法:7000x51mm、壁厚1.6mm)は、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が入っておりそして内部自由容積が約12.6Lである反応容器であった。

【0300】寸法が10x1000mm(壁厚1mm)

の管が7本含まれている管束熱交換器(これはジャケット側で凝縮を生じさせる)を上記装置の頭頂に取り付け、そしてこのコンデンサの下流で出て来るガス(図10の流れ(d)を参照)の温度が約34℃になるように冷水(温度<15℃)冷却でこれの冷却能力の調節を行った。これは平均で約3140ミリバールの圧力下であり、これを連続的に、そのジメチルカーボネート反応槽(上を参照)に再利用した。

【0301】約51℃の温度において平均224.8g/時で排出される液状釜残流れ(図10の流れ(g)を参照)は、39.1モル%のメタノール、5.4モル%のジメチルカーボネート、54.4モル%の水および1.1モル%の硝酸を含んでおり、そして約6.6g/時の50%濃度水酸化ナトリウム溶液(図10の流れ(q)を参照)でそれに含まれている硝酸を中和した後、緩衝容器B(図10参照)の中に送り込んだ(図10の流れ(g1)を参照)。

【0302】緩衝容器Aの中に入っている混合物を約366.8g/時で、そして緩衝容器F(図10参照)の中に入っている混合物を397.0g/時で、10072(底)から10030ミリバール(頭頂)の圧力範囲で運転されている連続運転圧力カラム(図10の装置4)の側面の中に送り込んだ。この圧力カラムは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されている蒸留カラム(寸法:51x3000mm、壁厚1.6mm)であり、ここでは、約16段の理論的分離段階が実現化され、そして1.44:1の還流比で運転されていた。この圧力カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。この圧力カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0303】平均380.0g/時でその底から排出される液状混合物(図10の流れ(i)を参照)は、約185℃の温度を有していた。これは99.1モル%のジメチルカーボネートと0.8モル%のしょう酸ジメチルを含んでおり、これを、緩衝容器D(図10参照)に送り込んだ。

【0304】平均383.8g/時でその頭頂から得られる凝縮物(図10の流れ(k)を参照)は約120℃の温度を有しており、これは、平均で約88.1モル%のメタノール、8.7モル%のジメチルカーボネート、0.1モル%の水および3.1モル%の低沸点成分を含んでいた。これを緩衝容器C(図10参照)に送り込み、この内容物を磁気攪拌し、そしてこれに更に、廃水蒸留(図10の装置6参照)から生じる流れ(m)(図10参照)を平均179.5g/時で送り込んだ。

【0305】この緩衝容器から約563.3g/時の流れ(図10の流れ(k1)を参照)を、常圧で運転されている連続運転蒸留カラム(図10の装置7参照)の側面に送り込み、ここで、分離が生じて、約67℃の温度



を有しておりそして約99.0モル%のメタノール、0.7モル%のジメチルカーボネートおよび0.3モル%の水を含んでおり緩衝容器E(図10を参照)に移す釜残排出液(図10の流れ(n)を参照)が平均161.3g/時で生じると共に、約84.4モル%のメタノール、12.6モル%のジメチルカーボネートおよび3.0モル%の低沸点成分を含んでおりそして約62℃の温度を有する凝縮物として緩衝容器F(図10を参照)に送り込む頭頂生成物(図10の流れ(1)を参照)が平均397.0g/時で生じた。

【0306】このカラムは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されている蒸留カラム(寸法:51x5500mm、壁厚1.6mm)であり、ここでは、約36段の理論的分離段階が実現化され、そして1.5:1の還流比で運転されていた。このカラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。上記カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させ、そこから、約0.1モル%の二酸化炭素、75.8モル%のメタノール、11.7モル%のジメチルカーボネートおよび12.3モル%の低沸点成分を含んでいる気体状流れ(図1の流れ(z)を参照)が平均4.9g/時で取り出され、この流れを、そこに含まれている有効な物質を回収する目的で(この実施例の中には記述していない)適宜更に処理にした。

【0307】緩衝容器D(図10参照)内の物質混合物を、中間に置いた簡単な管束熱交換器[この冷却能力は、これを出て来る液体が所望温度を有するように自動的に調節されている]で約51℃に冷却した後、常圧で運転されている連続運転カラムの側面に送り込んだ(図10の流れ(i1)を参照)。このカラムは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されている蒸留カラム(寸法:33.7x1500mm、壁厚1.6mm)であり、ここでは、約14段の理論的分離段階が実現化され、そして0.2:1の還流比で運転されていた。このカラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。このカラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0308】この蒸留の頭頂生成物(図10の流れ(o)を参照)として、純度が99.9%(ガスクロ)のジメチルカーボネートが平均372.2g/時で得られた。平均7.6g/時で出て来るその釜残排出物は、56.2モル%のジメチルカーボネートと43.8モル%のしょう酸ジメチルを含んでいた。

【0309】緩衝容器B(図10参照)の中に入っている、亜硝酸メチル反応槽(図10の装置3参照)の中和釜残排出液(図10の流れ(g1)を参照)を約231.3g/時で、そして緩衝容器J(図10参照)の中に入っている、低沸点成分用スクラバー(図11の装置

8c参照)の釜残排出液(図10の流れ(u)を参照)を約61.8g/時で、各場合共、常圧で運転されているカラムの側面の中心および上方領域に送り込んだ。このカラムは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されている蒸留カラム(寸法:42x3000mm、壁厚1.6mm)であり、ここでは、約20段の理論的分離段階が実現化され、そして49.8:1の還流比で運転されていた。このカラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。このカラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させ、そこから、約18.1モル%の二酸化炭素、38.1モル%の亜硝酸メチル、17.9モル%のメタノール、3.1モル%のジメチルカーボネートおよび22.3モル%の低沸点成分を含んでいる廃ガス流れが平均10.1g/時で取り出された。

【0310】平均で0.5モル%の亜硝酸メチル、82.8モル%のメタノール、13.4モル%のジメチルカーボネートおよび3.2モル%の低沸点成分を含んでいるガス混合物が、その蒸留の頭頂生成物(図10の流れ(w)を参照)として平均13.5g/時で得られ、この流れ(図10の流れ(w)を参照)を緩衝容器I(図10参照)に送り込み、これの内容物に、そこに含まれている有効な物質を回収する目的で(この実施例には記述しない)適宜、連続もしくは間欠的処理操作を受けさせた。平均90.0g/時で生じるこの釜残排出液(図10の流れ(p)は、98.1モル%の水と1.9モル%の硝酸ナトリウムを含んでいた。

【0311】約66℃の温度を有しており、約91.3モル%のメタノール、8.5モル%のジメチルカーボネートおよび0.2モル%の水を含んでおりそして緩衝容器C(図6参照)に送り込む液状の側流れが、そのカラムの上方部分から平均179.5g/時で取り出された。

【0312】低沸点成分用スクラバー(図11の装置8c参照)[この下方部分に、上記気体状流れ(f2)(図7参照)を供給する]は、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されているカラム(寸法:33.7x2000mm、壁厚1.6mm)であり、これは、3000ミリバールの圧力および0℃の温度で運転されており、そしてその上方部分には、約15℃の温度を有する新鮮なメタノールが平均50.0g/時で送り込まれている(図11の流れ(b)、(x2)を参照)。

【0313】0℃の温度を有する上記カラムから取り出される流れは、平均61.8g/時の釜残排出液(図11の流れ(u)を参照)[緩衝容器J(図10参照)に送り込むものであり、そして約1.6モル%の二酸化炭素、4.2モル%の亜硝酸メチル、90.7モル%のメタノール、1.4モル%のジメチルカーボネートおよび2.0モル%の低沸点成分を含んでいる]と、平均40.4g/時の気体状頭頂流れ(図11の流れ(x5)

を参照) [これは約3.6モル%の一酸化炭素、5.6.4モル%の二酸化炭素、1.3モル%のメタノール、28.6モル%の一酸化窒素および10.1モル%の低沸点成分を含んでおり、そしてこれを、約2.5g/時の酸素(図11の流れ(c1)を参照)と一緒に、亜硝酸メチルのアフターリアクター(図11の装置8b参照)の下方部分に送り込む]とから成っていた。

【0314】この亜硝酸メチルのアフターリアクターは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されているカラム(寸法:33.7x3000mm、壁厚1.6mm)であり、これは、3126ミリバールの圧力および約22℃の温度で運転されており、そしてこの上方部分には、約15℃の温度を有する新鮮なメタノールが平均241.9g/時で送り込まれている(図11の流れ(b)、(x1)を参照)と共に、予め管束熱交換器で約15℃に冷却されている緩衝容器E(図10参照)からの液状混合物が161.3g/時で送り込まれている(図11の流れ(x3)、(x4)を参照)。このカラムの中心領域に、緩衝容器G(図11参照)[これの内容物は磁気攪拌されている]からの流れ(図11の流れ(x10)を参照)を平均1502.3g/時で送り込んだ。

【0315】このカラムの中心部分から平均1448.2g/時で取り出される液状流れ(図11の流れ(x9)を参照)は、21.9℃の温度を有しておりそして約1.0モル%の二酸化炭素、0.9モル%の亜硝酸メチル、91.2モル%のメタノール、4.9モル%のジメチルカーボネート、1.4モル%の水および0.6モル%の低沸点成分を含んでおり、これを緩衝容器L(図11参照)に送り込んだ。平均482.7g/時で取り出される液状釜残排出液(図11の流れ(b1)を参照)は、約21.9℃の温度を有しておりそして約1.0モル%の二酸化炭素、0.9モル%の亜硝酸メチル、91.2モル%のメタノール、4.9モル%のジメチルカーボネート、1.4モル%の水および0.6モル%の低沸点成分を含んでおり、これを緩衝容器H(図10参照)に送り込んだ。平均17.5g/時の気体状頭頂流れ(廃ガス)(図11の流れ(t)を参照)は、17.5℃の温度を有しておりそして8.3モル%の一酸化炭素、73.5モル%の二酸化炭素、0.1モル%の酸素、3.6モル%のメタノール、4.8モル%の窒素、4.9モル%のメタンおよび4.9モル%の水素を含んでいた。

【0316】亜硝酸メチル用デゾーバー(図11の装置8aを参照)の上方領域に、緩衝容器Lから約1448.2g/時で送り込み、そしてその下方領域に、既に記述した流れ(f4)(図11参照)を送り込んだ。この亜硝酸メチル用デゾーバーは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されているカラム(寸法:51x2000mm、壁厚1.6mm)であり、これは、3

200ミリバールの圧力および約26℃の温度で運転されていた。平均1485.6g/時で取り出される液状釜残排出液(図11の流れ(x6)を参照)は、約15℃の温度を有しておりそして約0.7モル%の二酸化炭素、0.4モル%の亜硝酸メチル、90.6モル%のメタノール、6.2モル%のジメチルカーボネート、1.4モル%の水および0.7モル%の低沸点成分を含んでおり、これを緩衝容器G(図11参照)に送り込んだ。上で既に記述した気体状頭頂流れ(図11の流れ(f5)を参照)を、亜硝酸メチル合成(図10の装置3参照)に送り込んだ。

#### 【0317】実施例4

##### 触媒の製造

用いた触媒は、ガラス体で希釈した実施例3記述触媒であった。

##### 【0318】ジメチルカーボネートの製造

長さが約3mm(この反応管の寸法:21x2900mm、壁厚2mm)の材料1.4571で出来ている反応管反応槽の中に、上に記述した如く希釈した触媒を970mL導入し、その触媒充填の高さを約2800mmにした。この反応槽に、冷却液が流れているジャケットを取り付けた。この冷媒の平均温度は70℃であった。

【0319】平均で13.2モル%の一酸化炭素、43.1モル%の二酸化炭素、25.8モル%の亜硝酸メチル、6.6モル%のメタノール、1.0モル%のジメチルカーボネート、0.4モル%の一酸化窒素、0.1モル%の水、1000ppmの塩化水素および9.7モル%の低沸点成分(蟻酸メチル、ホルムアルデヒドのジメチルアセタール、塩化メチル、窒素、メタンおよび水素)を含んでいる混合物(図13の流れ(d2)を参照)を、前以て管束熱交換器を用いて約62℃に加熱した後、3130ミリバール下、平均1878.8g/時で流した。連続運転における上記ガス混合物は、亜硝酸メチル反応槽を参照)の頭頂から流れ出るガス(図13の流れ(d)、(d1)と、新しく約125.5g/時で計量している一酸化炭素(図13の流れ(a)を参照)と、新しく約1.2g/時で計量している塩化水素(図13の流れ(y)を参照)とで構成されるものであった。この反応槽を出るガス流れ(図13の流れ

(e)を参照)は約70℃の温度を有していた。このガス流れを、ガラス製Raschig環(4x4mm)を充填したスクラバー/コンデンサ(寸法:2000x33.7mm、壁厚1.6mm)の側面に送り込み、ここでは、部分凝縮が生じた。寸法が1000x10mm(壁厚1mm)の管が7本含まれている管束熱交換器(これはジャケット側で凝縮を生じさせる)を上記装置の頭頂に取り付け、そしてこのコンデンサの下流で出て来るガス(図13の流れ(f)を参照)の温度が約30℃になるように冷水(温度<15℃)冷却でこの調節を行った。それによって確立される3010ミリバール

の圧力下、このガスは、平均で3.0モル%の一酸化炭素、48.9モル%の二酸化炭素、5.8モル%の亜硝酸メチル、5.4モル%のメタノール、1.9モル%のジメチルカーボネート、23.7モル%の一酸化窒素、0.1モル%のH<sub>2</sub>O、および11.2モル%の上記低沸点成分を含んでいた。約63℃の温度において平均366.8g/時で排出される釜残流れ(図13の流れ(h)を参照)は、13.2モル%のメタノール、85.6モル%のジメチルカーボネート、0.7モル%のしゅう酸ジメチルおよび0.2モル%の水を含んでおり、これを緩衝容器A(図13参照)の中に送り込んだ。

【0320】このコンデンサの還流液から液状流れを平均16.7g/時(図13の流れ(f7)を参照)で取り出して、内容物が磁気攪拌されている緩衝容器G(図11参照)に送り込んだ。これは約30℃の温度を有しており、そして平均で60.4モル%のメタノール、37.5モル%のジメチルカーボネート、1.3モル%の水および0.7モル%の上記低沸点成分を含んでいた。

【0321】この循環工程内に気体状の副生成物が濃縮するのを防止する目的で(図13の流れ(f2)を参照)、この循環から連続的に、該スクラパー/コンデンサの頭頂で得られるガス流(図13の流れ(f)を参照)を約3.5重量%除去して、低沸点成分用スクラパー(図11の装置8cを参照)の下方領域に送り込んだ。その残りのガスを、熱交換器とピストンコンプレッサーにより、約3250ミリバールの圧力と約42℃の温度にし(図13の流れ(f3)、(f4)を参照)、亜硝酸メチル用デゾーバー(図11の装置8aを参照)の下方領域に送り込んだ。この亜硝酸メチル用デゾーバーの頭頂で得られるガス流れ(図13の流れ(f5)を参照)は約26℃の温度を有しており、平均で3.0モル%の一酸化炭素、49.8モル%の二酸化炭素、6.4モル%の亜硝酸メチル、5.0モル%のメタノール、0.5モル%のジメチルカーボネート、24.0モル%の一酸化窒素および11.2モル%の上記低沸点成分を含んでいた。

【0322】この流れを、平均で6.2g/時の一酸化窒素(図13の流れ(r)を参照)および12.7g/時の二酸化炭素(図13の流れ(s)、(s1)を参照)と一緒にした後(図13の流れ(f6)を参照)、緩衝容器H(図13参照)から出て来る約97.5g/時の流れ(図13の流れ(b3)を参照)および約69.4g/時の酸素(図13の流れ(c2)を参照)と一緒に、亜硝酸メチル反応槽(図13の装置3を参照)の下方部分に送り込み、その結果として、そこに入る引火性成分が安全臨界濃度範囲にならないようにできるだけ速く完全に上記反応体の全てを混合した。

【0323】ここに記述する実施例の場合、その循環ガスを、第一スタティックミキサー機素内で、その計量し

て入れる新鮮なガスである一酸化窒素(図13の流れ(r)、(s1)を参照)および二酸化炭素(図13の流れ(s)を参照)と混合した後、本質的にメタノールを含んでいる緩衝容器H(図13参照)由来流れを1構成ノズルにより直接噴霧し、そしてこのメタノールを添加した直後であるがその次のスタティックミキサー機素(ここでは、その時存在している反応成分の全てが強力に混合される)の前側に、酸素(図13の流れ(c2)を参照)を送り込むような様式で上記を行った。

【0324】それにより、平均390.1g/時の流れ(図13の流れ(b2)を参照)を、緩衝容器H(図13参照)から該反応槽の上部にポンプ輸送した。

【0325】この亜硝酸メチル反応槽(寸法:7000x51mm、壁厚1.6mm)は、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が入っておりそして内部自由容積が約12.6Lである反応容器であった。

【0326】寸法が10x1000mm(壁厚1mm)の管が7本含まれている管束熱交換器(これはジャケット側で凝縮を生じさせる)を上記装置の頭頂に取り付け、そしてこのコンデンサの下流で出て来るガス(図13の流れ(d)を参照)の温度が約34℃になるように冷水(温度<15℃)冷却でこの冷却能力の調節を行った。これは平均で約3140ミリバールの圧力下であり、これを連続的に、そのジメチルカーボネート反応槽(上を参照)に再利用した。

【0327】約51℃の温度において平均229.1g/時で排出される液状釜残流れ(図13の流れ(g)を参照)は、38.7モル%のメタノール、6.0モル%のジメチルカーボネート、53.9モル%の水および1.1モル%の硝酸を含んでおり、そして約6.6g/時の50%濃度水酸化ナトリウム溶液(図13の流れ(q)を参照)でそれに含まれている硝酸を中和した後、緩衝容器B(図13参照)の中に送り込んだ(図13の流れ(g1)を参照)。

【0328】緩衝容器Aの中に入っている混合物を約367.9g/時で、そして緩衝容器F(図13参照)の中に入っている混合物を78.0g/時で、10072(底)から10039ミリバール(頭頂)の圧力範囲で運転されている連続運転圧力カラム(図13の装置4)の側面の中に送り込んだ。この圧力カラムは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されている蒸留カラム(寸法:33.7x3000mm、壁厚1.6mm)であり、ここでは、約10段の理論的分離段階が実現化され、そして1.97:1の還流比で運転されていた。上記圧力カラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。この圧力カラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0329】平均379.9g/時でその底から排出される液状混合物(図13の流れ(i)を参照)は、約1

85℃の温度を有していた。これは99.2モル%のジメチルカーボネートと0.8モル%のしゅう酸ジメチルを含んでおり、これを、緩衝容器D(図13参照)に送り込んだ。

【0330】平均66.0g/時でその頭頂から得られる凝縮物(図13の流れ(k)を参照)は約120℃の温度を有しており、これは、平均で約69.1モル%のメタノール、22.4モル%のジメチルカーボネート、0.5モル%の水および7.9モル%の低沸点成分を含んでいた。これを緩衝容器C(図13参照)に送り込み、この内容物を磁気攪拌し、そしてこれに更に、廃水蒸留(図13の装置6参照)から生じる流れ(m)(図13参照)を平均183.5g/時で送り込んだ。この緩衝容器の内容物を、温度調節で70℃に保持すると共に圧力調節で10バールに保持した。

【0331】緩衝容器C(図13参照)からの液状流れ(図13の流れ(k1)を参照)を約249.5g/時で、連続運転されているパーペーポレーションプラント(図13の装置7参照)の側面の保持材料側に送り込み、ここで分離が生じて、約-7℃の温度を有しており、そして約98.0モル%のメタノール、1.7モル%のジメチルカーボネートおよび0.3モル%の水を含んでいる液状透過物(図13の流れ(n)を参照)が平均167.4g/時で生じ、これを緩衝容器E(図13参照)に移す一方、約33.1モル%のメタノール、58.4モル%のジメチルカーボネートおよび8.5モル%の低沸点成分を含んでおりそして約63℃の温度で緩衝容器F(図13参照)に送り込む液状の保持材料(図13の流れ(l)を参照)が平均82.1g/時で得られた。この緩衝容器の内容物を、温度調節で70℃に保持すると共に圧力調節で1300ミリバールに保持した。それによって得られる約0.2モル%の二酸化炭素、53.0モル%のメタノール、26.1モル%のジメチルカーボネートおよび20.7モル%の低沸点成分を含んでいる気体状流れ(図13の流れ(z)を参照)が平均4.1g/時で生じ、これを、例えばそこに含まれている有効な物質を回収する目的(この実施例には記述しない)で適宜更に処理した。

【0332】このパーペーポレーションプラントは、各場合共200cm<sup>2</sup>の面積を有しているFGT製AERK300型の膜が並列に連結している3個のセルであった。このユニットの透過物側の圧力を20ミリバールおよび温度を-7℃にし、そして保持材料側の圧力を1300ミリバールおよび温度を70℃にして、これの運転を行った。

【0333】緩衝容器D(図13参照)内の物質混合物を、中間に置いた簡単な管束熱交換器〔これの冷却能力は、これを出て来る液体が所望温度を有するように自動的に調節されている〕で約51℃に冷却した後、常圧で運転されている連続運転カラムの側面に送り込んだ(図

13の流れ(i1)を参照)。このカラムは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されている蒸留カラム(寸法:33.7x1500mm、壁厚1.6mm)であり、ここでは、約14段の理論的分離段階が実現化され、そして0.2:1の還流比で運転されていた。このカラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。このカラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させた。

【0334】この蒸留の頭頂生成物(図13の流れ(o)を参照)として、純度が99.9%以上(ガスクロ)のジメチルカーボネートが平均372.2g/時で得られた。平均7.6g/時で出て来るその釜残排出物は、56.1モル%のジメチルカーボネートと43.9モル%のしゅう酸ジメチルを含んでいた。

【0335】緩衝容器B(図13参照)の中に入っている、亜硝酸メチル反応槽(図13の装置3参照)の中和釜残排出液(図13の流れ(g1)を参照)を約235.6g/時で、そして緩衝容器J(図13参照)の中に入っている、低沸点成分用スクラバー(図11の装置8c参照)の釜残排出液(図13の流れ(u)を参照)を約61.8g/時で、各場合共、常圧で運転されているカラムの側面の中心および上方領域に送り込んだ。このカラムは、充填物(寸法が4x4mmのガラス環)が充填されている蒸留カラム(寸法:42x3000mm、壁厚1.6mm)であり、ここでは、約20段の理論的分離段階が実現化され、そして49.8:1の還流比で運転されていた。このカラムの下方末端にジャケット加熱が備わっているカラムユニットを取り付けた。このカラムの上方末端に、冷却水で運転されている水平二重管コンデンサを存在させ、そこから、約18.5モル%の二酸化炭素、38.1モル%の亜硝酸メチル、17.9モル%のメタノール、3.2モル%のジメチルカーボネートおよび22.2モル%の低沸点成分を含んでいる廃ガス流れが平均10.1g/時で取り出された。

【0336】平均で0.5モル%の亜硝酸メチル、82.7モル%のメタノール、13.5モル%のジメチルカーボネートおよび3.2モル%の低沸点成分を含んでいるガス混合物が、その蒸留の頭頂生成物(図13の流れ(w)を参照)として平均13.6g/時で得られ、この流れ(図13の流れ(w)を参照)を緩衝容器I(図13参照)に送り込み、これの内容物を、そこに含まれている有効な物質を回収する目的で適宜更に連続もしくは間欠的処理操作に送り込んだ。平均90.2g/時で生じるこの釜残排出液(図13の流れ(p)は、98.1モル%の水と1.9モル%の硝酸ナトリウムを含んでいた。

【0337】約66℃の温度を有しており、約90.5モル%のメタノール、9.3モル%のジメチルカーボネートおよび0.2モル%の水を含んでおりそして緩衝液

容器C（図13参照）に送り込む液状の側流れが、そのカラムの上方部分から平均183.5g/時で取り出された。

【0338】低沸点成分用スクラパー（図11の装置8c参照）[これの下方部分に、上記流れ（f2）（図11参照）を供給する]は、充填物（寸法が4x4mmのガラス環）が充填されているカラム（寸法：33.7x2000mm、壁厚1.6mm）であり、これは、3000ミリバールの圧力および0℃の温度で運転されており、そしてその上方部分には、約15℃の温度を有する新鮮なメタノールが平均50.0g/時で送り込まれている（図11の流れ（b）、（x2）を参照）。

【0339】0℃の温度を有する上記カラムから取り出される流れは、平均61.8g/時の釜残排出液（図11の流れ（u）を参照）[緩衝容器J（図13参照）に送り込むものであり、そして約1.6モル%の二酸化炭素、4.2モル%の亜硝酸メチル、90.8モル%のメタノール、1.4モル%のジメチルカーボネートおよび2.0モル%の低沸点成分を含んでいる]と、平均40.5g/時の気体状頭頂流れ（図11の流れ（x5）を参照）[これは約3.6モル%の一酸化炭素、56.4モル%の二酸化炭素、1.3モル%のメタノール、28.6モル%の一酸化窒素および10.1モル%の低沸点成分を含んでおり、そしてこれを、約2.5g/時の酸素（図11の流れ（c1）を参照）と一緒に、亜硝酸メチルのアフターリアクター（図11の装置8b参照）の下方部分に送り込む]とから成っていた。

【0340】この亜硝酸メチルのアフターリアクターは、充填物（寸法が4x4mmのガラス環）が充填されているカラム（寸法：33.7x3000mm、壁厚1.6mm）であり、これは、3126ミリバールの圧力および約22℃の温度で運転されており、そしてこの上方部分には、約15℃の温度を有する新鮮なメタノールが平均240.9g/時で送り込まれている（図11の流れ（b）、（x1）を参照）と共に、予め管束熱交換器で約15℃に加熱されている緩衝容器E（図13参照）からの液状混合物が167.4g/時で送り込まれている（図11の流れ（x3）、（x4）を参照）。このカラムの中心領域に、緩衝容器G（図11参照）[これの内容物は磁気攪拌されている]からの流れ（図11の流れ（x10）を参照）を平均1516.9g/時で送り込んだ。

【0341】このカラムの中心部分から平均1462.9g/時で取り出される液状流れ（図11の流れ（x9）を参照）は、21.9℃の温度を有しておりそして約1.0モル%の二酸化炭素、0.9モル%の亜硝酸メチル、90.9モル%のメタノール、5.3モル%のジメチルカーボネート、1.4モル%の水および0.6モル%の低沸点成分を含んでおり、これを緩衝容器L（図11参照）に送り込んだ。平均487.6g/時の液状

釜残排出液（図11の流れ（b1）を参照）は、約21.9℃の温度を有しておりそして約1.0モル%の二酸化炭素、0.9モル%の亜硝酸メチル、90.9モル%のメタノール、5.3モル%のジメチルカーボネート、1.4モル%の水および0.6モル%の低沸点成分を含んでおり、これを緩衝容器H（図13参照）に送り込んだ。平均17.8g/時で取り出される気体状頭頂流れ（廃ガス）（図11の流れ（t）を参照）は、17.5℃の温度を有しておりそして8.1モル%の一酸化炭素、73.9モル%の二酸化炭素、0.1モル%の酸素、3.6モル%のメタノール、4.7モル%の窒素、4.8モル%のメタンおよび4.8モル%の水素を含んでいた。

【0342】亜硝酸メチル用デゾーバー（図11の装置8aを参照）の上方領域に、緩衝容器Iから約1462.9g/時で送り込み、そしてその下方領域に、既に記述した流れ（f4）（図11参照）を送り込んだ。この亜硝酸メチル用デゾーバーは、充填物（寸法が4x4mmのガラス環）が充填されているカラム（寸法：51x2000mm、壁厚1.6mm）であり、これは、3200ミリバールの圧力および約26℃の温度で運転されていた。平均1500.2g/時で取り出される液状釜残排出液（図11の流れ（x6）を参照）は、約15℃の温度を有しておりそして約0.7モル%の二酸化炭素、0.4モル%の亜硝酸メチル、90.4モル%のメタノール、6.4モル%のジメチルカーボネート、1.4モル%の水および0.7モル%の低沸点成分を含んでおり、これを緩衝容器G（図11参照）に送り込んだ。上で既に記述した気体状頭頂流れ（図11の流れ（f5）を参照）を、亜硝酸メチル合成（図13の装置3参照）に送り込んだ。

【0343】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0344】1. 一酸化炭素と亜硝酸メチルからジメチルカーボネートを連続製造しそしてそれによって生じる酸化窒素を亜硝酸メチルの再生成で再利用する方法において、（a）白金金属を含んでいる不均一触媒、好適にはパラジウムを含んでいる支持触媒、および50から170℃、好適には70から150℃の温度範囲の不活性ガスの存在下、1から5バール、好適には2-4バールの圧力範囲の気相中、活性化剤としてハロゲン化水素、ハロゲン、クロロ酸メチルおよび/またはこの反応条件下で活性化するハロゲン作用を含んでいる他の物質を0から3,000ppm、好適には10から1,000ppmの濃度でこのガス混合物に加えることにより、一酸化炭素と亜硝酸メチルとを反応させ、（b）

（a）で得られる混合物を気体状の反応生成物と液状の反応生成物とに分離させるが、この気体状流れの一部である0から7重量%、好適には0.1から5重量%を取り出し、そしてそこに含まれている低沸点成分を分離さ

せてさらなる処理に向けさせる一方、そこに含まれている一酸化窒素を酸素とメタノールで変換して亜硝酸メチルを生じさせ、この亜硝酸メチルを分離させてこの工程に再利用すると共に、その残りの蓄積した不活性ガスをこの工程から排除し、(c) 該亜硝酸メチルを再生成させる目的で、その気体状生成物を、メタノール、酸素および適宜新しく添加した酸化窒素または酸化窒素相当物と反応させ、その新しく生じた亜硝酸メチルを含んでいるガス混合物を導いて再びジメチルカーボネートの製造に再利用し、そして水および他の何らかの生成した液状副生成物もまた導いて、好適にはその後そこに含まれている有効な物質を回収した後、この循環から除去し、そして(d) (b) で得られる液状生成物に蒸留による分離を受けさせるが、ここでは、最初に、その生成物混合物全体に、1 から 25 バール、好適には 1 から 12 バールの圧力下で実施する第一蒸留を受けさせ、そして次に、(e 1) この第一蒸留で得られる頭頂生成物を、常圧または減圧、好適には 200 から 1500 ミリバールの圧力下で実施する別の蒸留に送り込み、ここで、メタノールが豊富な排出物を釜残生成物として入手し、これを、ジメチルカーボネートの製造、好適には該亜硝酸メチルを再び新しく生じさせるための構成段階に再利用し、そしてここで得られる頭頂生成物を、適宜他の戻り流れと一緒に再びこの第一蒸留に再利用するか、或は(e 2) この第一蒸留で得られる頭頂生成物を、保持材料側が 0.5 から 10 バールの圧力下 20 から 150℃ の温度で運転されておりそして透過物側が 0.5 から 500 ミリバールの圧力下 -30 から +30℃ の温度で運転されているパーペーポレーションまたは蒸気透過に送り込み、ここで、メタノールが豊富な流出物を透過物として入手し、これを、ジメチルカーボネートの製造、好適には該亜硝酸メチルを再生するための構成段階に再利用し、そしてここで得られる保持されている材料を、適宜他の戻り流れと一緒にこの第一蒸留に再利用し、そして(f) この第一蒸留の釜残流出物として得られる混合物の蒸留を行うことによって純粋なジメチルカーボネートを手する、ことを特徴とする方法。

【0345】2. 支持物質、好適には酸化アルミニウム類、活性炭、金属の磷酸塩、ゼオライト類、アルミノシリケート類およびヘテロポリアシッド類、特に好適には酸化アルミニウム類および活性炭に取り付けられており、そして適宜更に助触媒が添加されている、1 種以上のパラジウム含有化合物を該触媒として用いることを特徴とする第 1 項記載の方法。

【0346】3. 二酸化炭素、窒素またはアルゴン、好適には窒素または二酸化炭素、特に好適には二酸化炭素を該不活性ガスとして用いることを特徴とする第 1 項記載の方法。

【0347】4. (a) で得られる混合物の分離を行う目的で、スクラバー／コンデンサとして作られている

装置を用いることを特徴とする第 1 項記載の方法。

【0348】5. (b) で分離させる気体状反応生成物、該酸素、その新しく添加した不活性ガス、その酸化窒素または酸化窒素相当物、および該メタノールの少なくともいくつかを、亜硝酸メチルを再生成させることを意図した、スタティックミキサーおよび／または 1 種以上の 1 構成もしくは 2 構成ノズル、好適にはスタティックミキサーと 1 種以上の 1 構成もしくは 2 構成ノズルとの組み合わせが用いられている装置の中に送り込むことを特徴とする第 1 項記載の方法。

【0349】6. (c) に従って亜硝酸メチルを再生成させている間にその釜残排出物として得られる混合物を、好適にはそこに含まれている酸成分の中和を行った後、蒸留に送り込み、ここで、再び生じる釜残排出物として水系廃棄生成物を入手し、そしてここで、その頭頂生成物として有効な物質、好適にはメタノールとジメチルカーボネートを含んでいる凝集物を入手して、それぞれ、この工程全体、好適には亜硝酸メチルを再生成させるための反応槽にか、(d) に従う圧力蒸留にか、或は該パーペーポレーションまたは蒸気透過に再利用することを特徴とする第 1 項記載の方法。

【0350】7. 酸化アルミニウム類または活性炭、好適には酸化アルミニウム類を支持体として用いることを特徴とする第 2 項記載の方法。

【0351】8. 塩化水素および／または塩素および／またはクロロ蟻酸メチルを活性化剤として用いることを特徴とする第 1 項記載の方法。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】亜硝酸メチルの合成、DMC の合成、ジメチルカーボネートの単離と精製、並びに生じて来る一酸化窒素の再利用で目標とすべき連続循環方法を示している。

【図 2】ヨーロッパ特許出願公開第 523 728 号に従うジメチルカーボネートの連続製造方法を示している。

【図 3】(e 1) に従う変法における本発明に従う方法を示している。

【図 4】実施例 1 (変法 e 1) の実験操作のための図式を示している。

【図 5】(e 2) に従う変法における本発明に従う方法を示している。

【図 6】実施例 2 (変法 e 2) の実験操作のための図式を示している。

【図 7】詳細な表示として (e 1) に従う変法における本発明に従う方法を示している。

【図 8】図 7、10、12 および 13 の中には詳細に示していない、廃ガスの処理／有効な物質の再利用／循環からの副生成物の除去に関する装置配置 8 のブロック図 (破線内) を示している。

【図 9】装置配置 8 のさらなる詳細を示している (図 8 の説明を比較)。

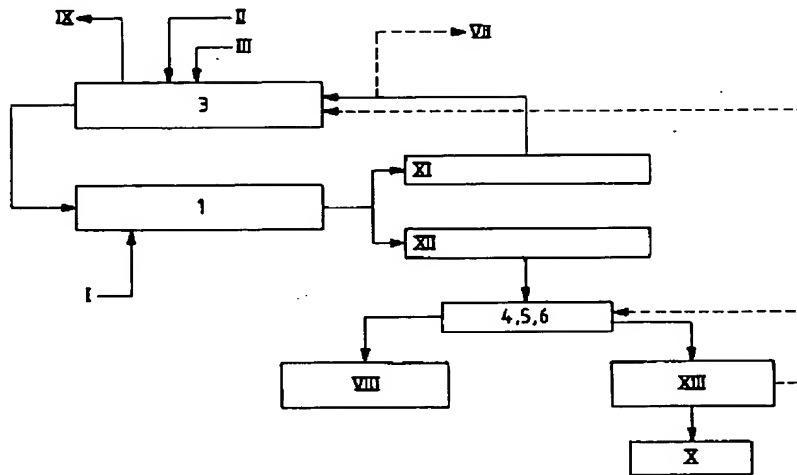
【図10】実施例3（変法（e1））の実験操作のための図式を示している。

【図11】実施例3および4で説明する如き装置配置8を示している。

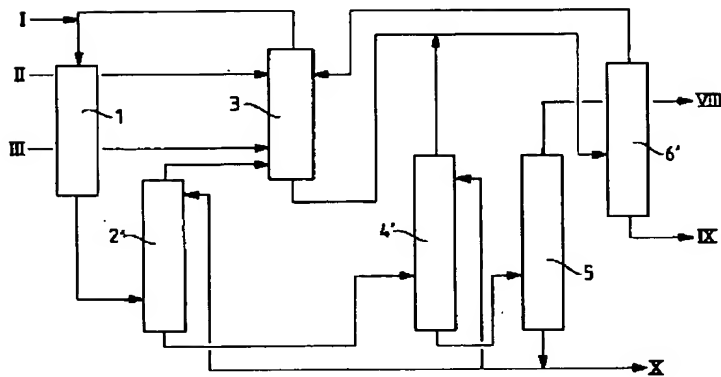
【図12】詳細な図として（e2）に従う変法における本発明に従う方法を示している。

【図13】実施例4（変法（e2））の実験操作のための図式を示している。

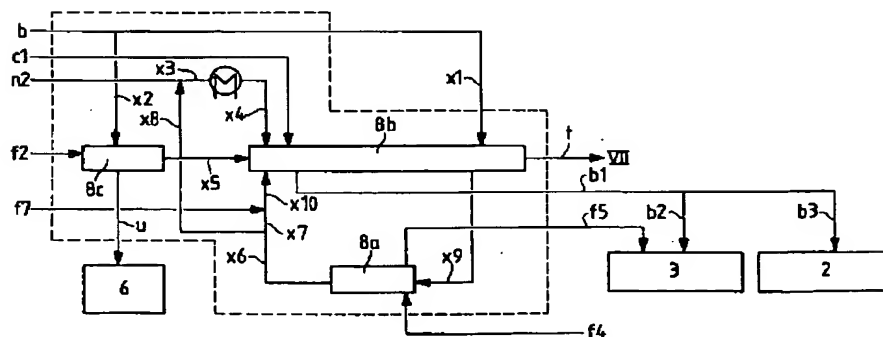
【図1】



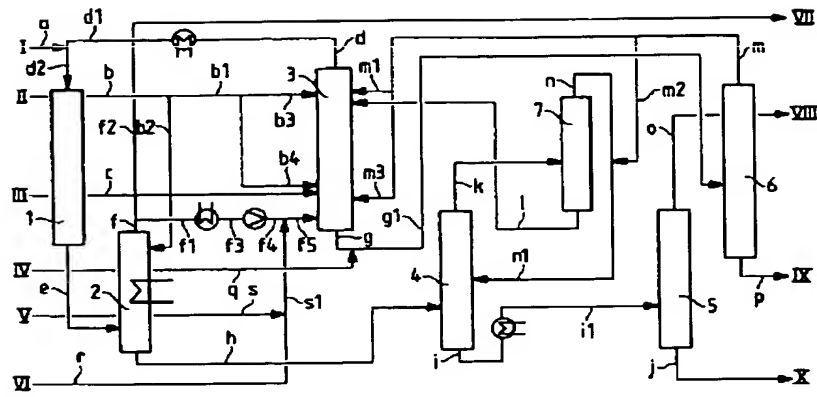
【図2】



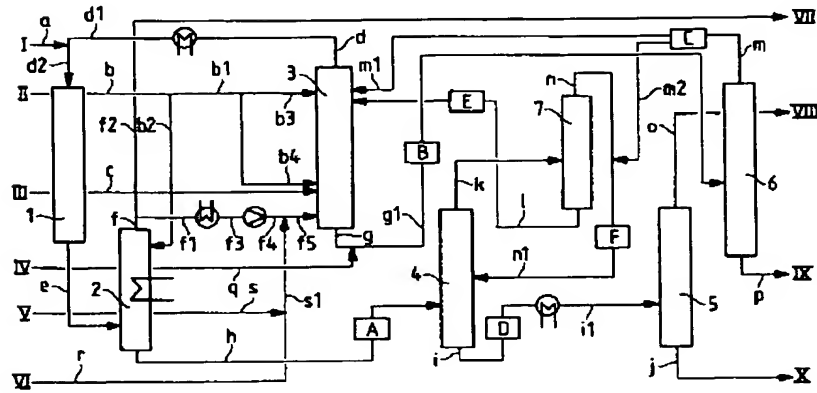
【図8】



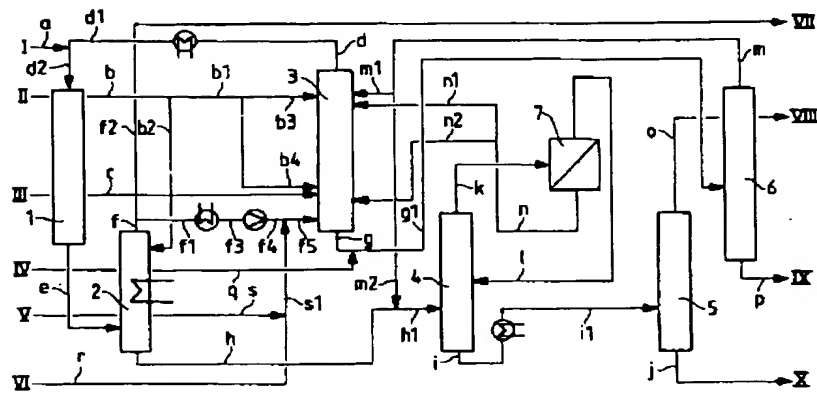
【図3】



【図4】

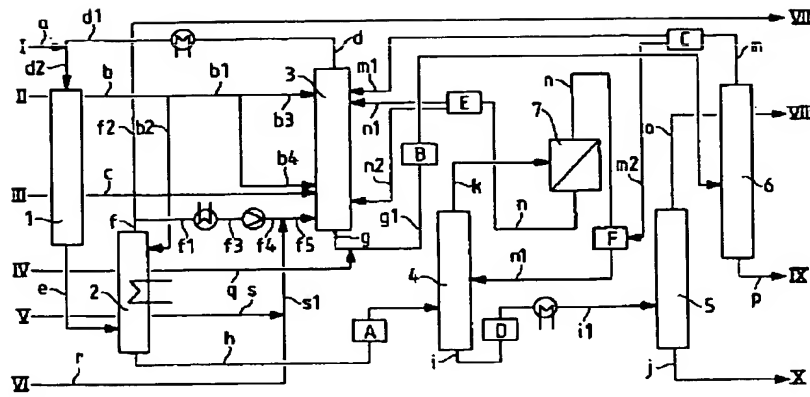


【図5】

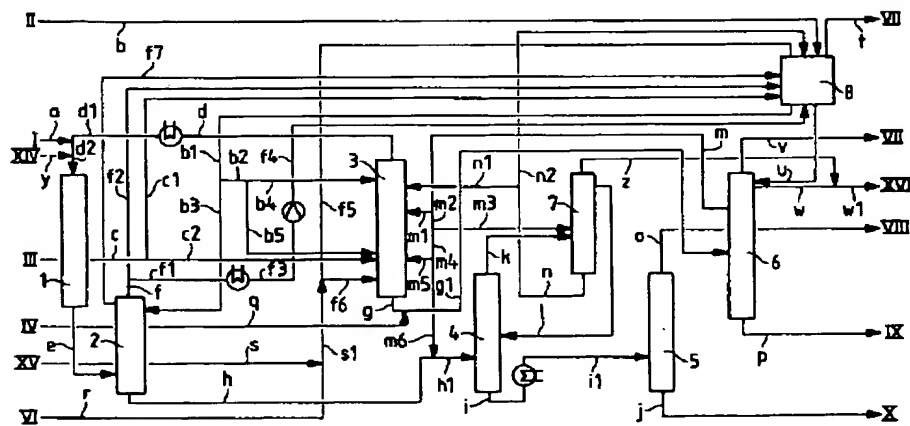




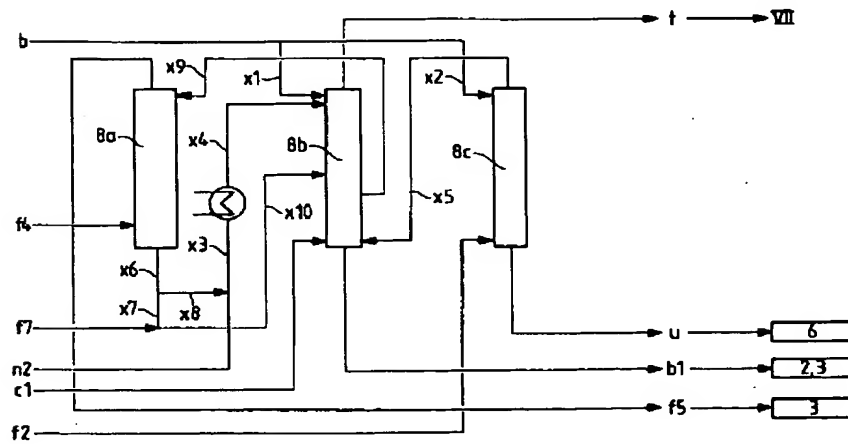
【図 6】



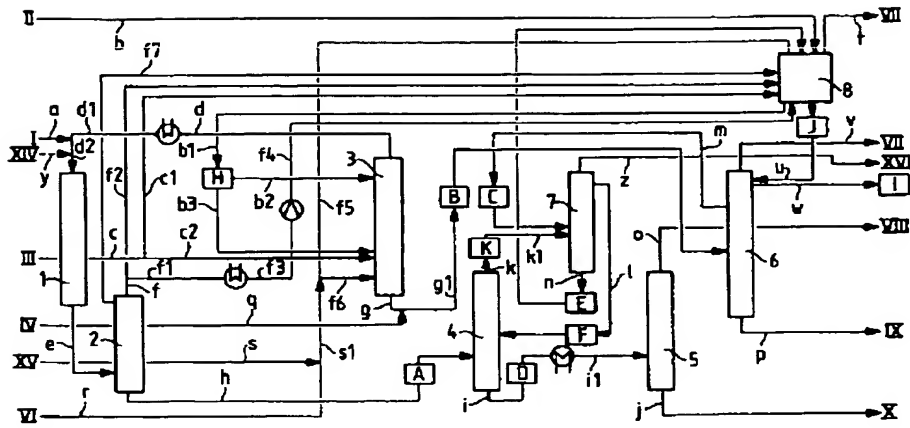
【図 7】



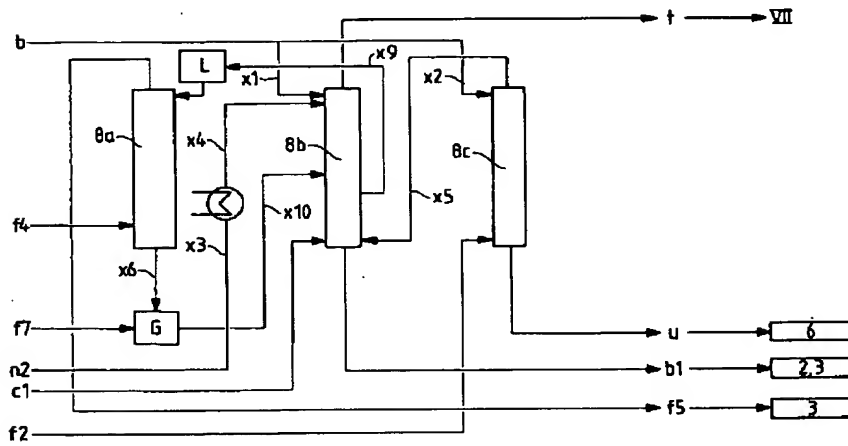
【図 9】



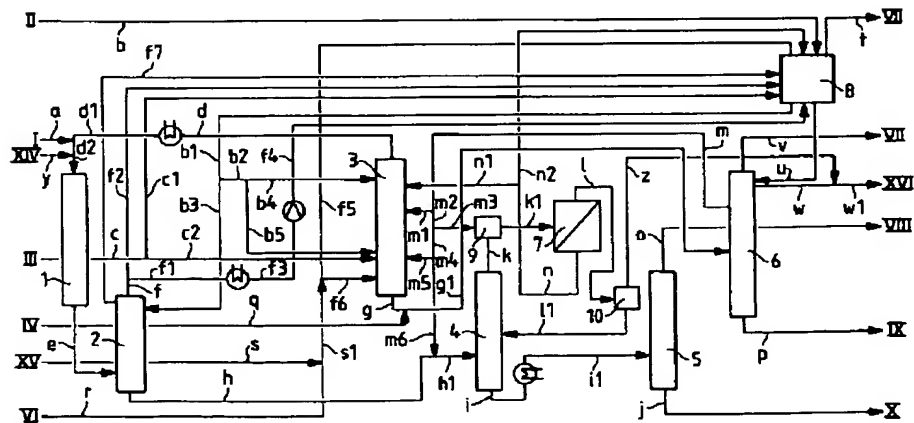
【図 10】



【図 11】



【図 12】



(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 203/00		7537-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
(72)発明者	パウル・バグナー ドイツ40597デュツセルドルフ・フリート ホフシュトラセ12	(72)発明者	アレクサンダー・クラウゼナー ドイツ50670ケルン・ニーラーシュトラ セ3エフ	